# Über die Mischkristalle in den ternären Systemen

aus

# Strontiumchlorid, Bariumchlorid und Natriumchlorid oder Kaliumchlorid

---

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN

Von

**Erhard Vortisch**

aus Nowawes

Tag der Promotion: 29. April 1914.

# Über die Mischkristalle in den ternären Systemen

aus

# Strontiumchlorid, Bariumchlorid und Natriumchlorid oder Kaliumchlorid

---

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN

Von

**Erhard Vortisch**

aus Nowawes

Tag der Promotion: 29. April 1914.

Referenten:

Herr Geheimer Bergrat Prof. Dr. Th. Liebisch.
Herr Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. E. Beckmann.

Separat-Abdruck aus dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie etc. Beilageband XXXVIII.

Stuttgart.
E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
Nägele & Dr. Sproesser.
1914.

Druck von Carl Grüninger, K. Hofbuchdruckerei Zu Gutenberg (Klett & Hartmann), Stuttgart.

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546508_0066

# Über die Mischkristalle in den ternären Systemen aus Strontiumchlorid, Bariumchlorid und Natriumchlorid oder Kaliumchlorid.

Von

**Erhard Vortisch** in Berlin.

Mit Taf. III—V und 33 Textfiguren.

## Einleitung.

**A.** — Die vorliegende Arbeit ist ein weiteres Glied in einer Reihe von Untersuchungen über die Kristallisationsvorgänge in Dreistoffsystemen aus Chloriden oder Bromiden ein- und zweiwertiger Metalle. Bisher wurden drei Diagramme derartiger Systeme ermittelt: Cadmiumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid und Cadmiumbromid—Kaliumbromid—Natriumbromid von H. Brand[1] und Bariumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid von H. Gemsky[2]. Auch das kürzlich von K. Treis[3] bearbeitete System Bleichlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid schließt sich eng an die vorigen an.

Unter den Komponenten jener Systeme finden sich stets die Chloride von Kalium und Natrium oder ihre Bromide,

[1] H. Brand, Dissert. Berlin 1911. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 627. 1911; dies. Jahrb. Jahrg. 1913. I. 9.

[2] H. Gemsky, Dissert. Berlin 1913. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. 513. 1913.

[3] K. Treis, Dissert. Berlin 1914. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVII. 766. 1914.

deren Schmelzen zu einer kontinuierlichen Mischungsreihe erstarren, während in den binären Systemen dieser Salze mit der dritten Komponente merkliche Mischfähigkeit im kristallisierten Zustande nicht auftritt. N. S. Kurnackow und S. F. Zemczuznyj haben jedoch gezeigt, daß die Mischkristalle (K, Na)Cl nur bei hohen Temperaturen bestandfähig sind und sich beim Abkühlen entmischen. Bei den Bromiden konnte zwar eine Entmischung nicht beobachtet werden; doch ist auch dieses System bei Zimmertemperatur als unterkühlt anzusehen[1]. Es entsteht dadurch auch in dem binären System der Alkalichloride oder -bromide eine

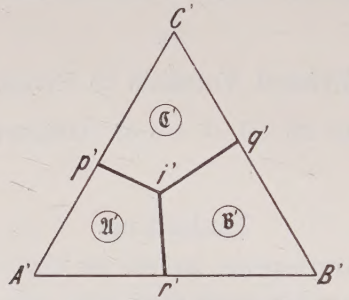



Fig. 1. Diagramm eines ternären Systems A—B—C, in dem als kristallisierte Phasen nur die Komponenten auftreten. (Typus A.)
$\mathfrak{A}'$ = A' p' i' r' = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{A}$ der Komponente A.
$\mathfrak{B}'$ = B' q' i' r' = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{B}$ der Komponente B.
$\mathfrak{C}'$ = C' p' i' q' = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{C}$ der Komponente C.

Mischungslücke. Durch Zufügung einer dritten Komponente wird der Zerfall noch begünstigt[2], so daß nur in einem beschränkten Gebiet des jeweiligen ternären Systems Mischkristalle zur Ausscheidung kommen.

Die genannten Dreistoffsysteme oder deren Teilsysteme gehören demnach einem Typus A (Fig. 1) an, bei dem in jedem der drei Randsysteme eine Mischungslücke im kristallisierten Zustand vorhanden ist. Aus den homogenen flüssigen Mischungen kristallisieren drei feste Phasen: die Mischkristalle $A_\alpha$, $B_\beta$ und $C_\gamma$ oder im Grenzfalle die Komponenten

[1] N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuznyj, Zeitschr. f. anorg. Chemie. 52. 186. 1907.

[2] Vgl. K. Treis, a. a. O. p. 810.

A, B und C. Diesen entsprechen in der räumlichen Darstellung die drei Sättigungsflächen $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{C}$, die sich in den Kurven pi, qi und ri, den Sättigungskurven zweier Stoffe, schneiden und in einem invarianten ternären Punkte i zusammentreffen, in dem alle Schmelzen des Systems vollständig kristallisiert sind.

Als Beispiel sei das System Cadmiumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid[1] herangezogen, in dem neben den Komponenten A, B, C als kristallisierte Phasen die drei Doppelsalze

$$CdCl_2 . KCl = D, \quad CdCl_2 . 4KCl = F, \quad CdCl_2 . 2NaCl = G$$

auftreten. Von diesen besitzt nur das erste einen echten Schmelzpunkt, während die beiden andern sich beim Schmelzen in eine flüssige Phase und eine neue Kristallart spalten. Durch die Schnitte in Richtung DC, DG und FC entstehen vier ternäre Teilsysteme. Kristallisationsendpunkt in jedem dieser Teilsysteme ist ein Punkt invarianten Gleichgewichts, und zwar in den Systemen A—D—G, D—G—C und D—F—C der eutektische Punkt $E_1$, $E_2$ oder $E_3$, im System F—C—B der Umsetzungspunkt $u_1$.

**B.** — In den von mir untersuchten ternären Systemen Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Natriumchlorid und Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Kaliumchlorid sind die Chloride von Strontium und Barium im flüssigen und im kristallisierten Zustand in allen Konzentrationsverhältnissen mischbar. Da in den anderen Randsystemen Mischkristalle nicht auftreten, ist rein äußerlich eine völlige Übereinstimmung mit den eingangs aufgeführten Untersuchungen vorhanden. Es besteht aber insofern ein wesentlicher Unterschied gegenüber diesen, als ein Zerfall der Mischungen aus Strontiumchlorid und Bariumchlorid nicht festgestellt werden konnte. Die Dimorphie des Bariumchlorids bedingt nur eine Umwandlung der $\beta$-Mischkristalle $(Sr, Ba)Cl_2$ in eine bei tieferen Temperaturen stabile, gleichfalls kontinuierliche $\alpha$-Mischungsreihe. Auch durch die Gegenwart des dritten Stoffes, der

[1] Vgl. H. Brand, a. a. O. Taf. XXX.

sich an der Bildung der Mischkristalle nicht beteiligt, wird die vollständige Mischbarkeit nicht geändert.

Diese Dreistoffsysteme sind daher als spezielle Fälle eines Typus B (Fig. 2) zu betrachten, bei dem in zwei Randsystemen, A—C und B—C, Mischungslücken auftreten, während sich im dritten System A—B eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet. Im Raumdiagramm existieren zwei Flächen der primären Kristallisation (Sättigungsflächen) $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{C}$ der Mischkristalle AB und der

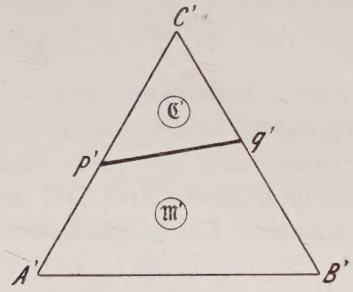



Fig. 2. Diagramm eines ternären Systems A—B—C, in dem die Komponenten A und B eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, während Mischungen aus C mit A und B aus dem Schmelzfluß eutektisch erstarren. (Typus B.)

$\mathfrak{C}' = C'\,p'\,q'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{C}$ der Komponente C.
$\mathfrak{M}' = A'\,B'\,q'\,p'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{M}$ der Mischkristalle AB.

Komponente C. Schnittlinie dieser Flächen ist die eutektische Kurve pq, die die binären eutektischen Punkte der Systeme A—C und B—C verbindet. Auf ihr findet die Kristallisation der Schmelzen ihren Abschluß[1].

**C.** — Für Dreistoffsysteme, in denen neben der Komponente C nur Mischkristalle AB als Kristallarten möglich sind, hat F. A. H. Schreinemakers[2] auf thermodynamischem Wege den Kristallisationsverlauf abgeleitet. Da auch

[1] Für den allgemeinsten Fall dieses Typus wären als mögliche Kristallarten ternäre Mischkristalle $(A_\alpha B_\beta)$ und $C_\gamma$ anzunehmen. Die binären invarianten Punkte p und q können dann sowohl eutektische als auch Umsetzungspunkte (Übergangspunkte) sein, dementsprechend die Kurve pq eutektische oder Umsetzungskurve.

[2] F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. **50**. 188. 1905.

R. Sahmen und A. v. Vegesack[1], ebenso E. Jänecke[2] die wichtigsten Fälle dieses Typus eingehend erörtert haben, soll hier nur kurz auf die Kristallisationsvorgänge in einem speziellen ternären System A—B—C dieser Art

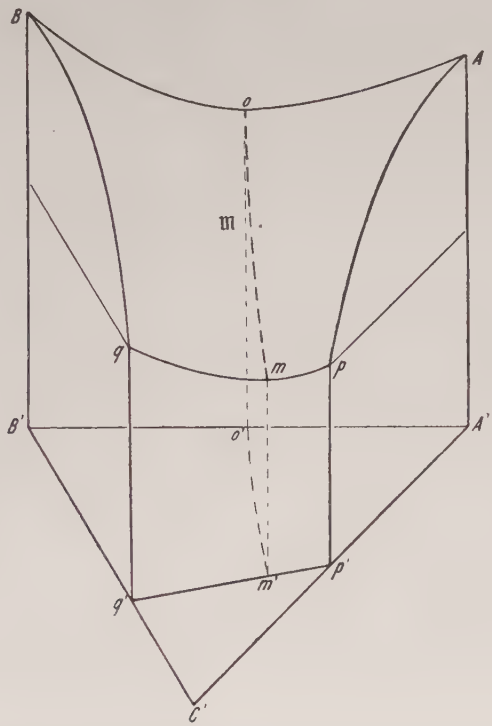



Fig. 3. Ausschnitt aus dem Raummodell eines ternären Systems A—B—C des Typus B mit je einem Temperaturminimum in der Schmelzkurve des Systems A—B und der eutektischen Kurve p q.

$\mathfrak{M}$ = A B q p = Sättigungsfläche der Mischkristalle A B.
o m = Tallinie in der Fläche $\mathfrak{M}$.

eingegangen werden, das den durch das System Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Natriumchlorid gegebenen Bedingungen möglichst nahe kommt. Eine Umwandlung im kristallisierten Zustande, wie sie bei Bariumchlorid auftritt, soll aber hier nicht berücksichtigt werden. Für die Er-

[1] R. Sahmen und A. v. Vegesack, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**. 257. 1907.
[2] E. Jänecke, Zeitschr. f. phys. Chem. **67**. 641. 1909.

starrung sei vorausgesetzt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit groß genug ist, um in jedem Augenblick das Gleichgewicht zwischen Mischkristallen und Schmelze herzustellen[1].

Der durch Fig. 3 wiedergegebene Teil des Raumdiagramms zeigt die Sättigungsfläche $\mathfrak{M}$ der Mischkristalle A B. Die Kristallisationsfläche $\mathfrak{C}$ der Komponente C ist der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen. Auf der Schnittlinie dieser Flächen, der eutektischen Kurve p q wurde in Übereinstimmung mit dem System Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Natriumchlorid ein Minimum im Punkte m (vgl. Fig. 14) angenommen, auf der Kristallisationskurve A B ein solches in o (vgl. Fig. 5). Es entsteht damit auf der Kristallisationsfläche $\mathfrak{M}$ der Mischkristalle eine Tallinie o m, und jeder Punkt dieser Linie gibt eine ausgezeichnete Schmelze an, die mit einem Mischkristall A B im Gleichgewicht ist, dessen Zusammensetzung dem Verhältnis von A und B in der flüssigen Phase entspricht.

In Fig. 4 ist die Projektion des Raumdiagramms als gleichseitiges Dreieck gezeichnet[2]. Für die Kristallisation sind zwei Felder, die durch die Grenzkurve p′q′ getrennt werden, zu unterscheiden. Schmelzen, die im Dreieck C′p′q′ liegen, scheiden bei den Temperaturen der Fläche C p q die Komponente C aus. Aus Konzentrationen, die dem Viereck A′B′q′p′ angehören, kristallisieren primär Mischkristalle A B. und zwar ist der sich bildende Mischkristall im Gebiet B′o′m′q′ reicher an B, im Gebiet A′o′m′p′ reicher an A, als dem Verhältnis der Komponenten A und B in der Schmelze entspricht. Die Grenzkurve p′q′ selbst bestimmt Schmelzen, die mit den beiden festen Phasen koexistieren.

**1.** Der darstellende Punkt liegt im Gebiete C′p′q′. — Die Kristallisationsbahn der Schmelze a verläuft in der Projektion von a nach $a_1$ unter Ausscheidung

[1] F. A. H. Schreinemakers bezeichnet diesen Fall als Erstarrung zweiter Art und stellt ihn der Erstarrung erster Art gegenüber, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit der abgesetzten Mischkristalle unendlich klein ist.

[2] Die in die Figuren eingezeichneten Pfeile geben die Richtung des Temperaturabfalls an, für die Schmelzen die Richtung, in der sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase während der Kristallisation ändert.

von C. In $a_1$ trifft sie auf die Grenzkurve p' q', wo als zweiter Bodenkörper Mischkristalle A B hinzukommen. Der sich ausscheidende Mischkristall s' ist reicher an B, als dem Verhältnis von A und B in der Schmelze entspricht. Diese wird daher während der weiteren Kristallisation zweier Stoffe an B ärmer und durchläuft von $a_1$ aus die Grenzkurve nach m' hin in Richtung sinkender Temperaturen. Mit jeder Konzentrationsverschiebung der Schmelze geht aber auch eine Änderung der Zusammensetzung der als

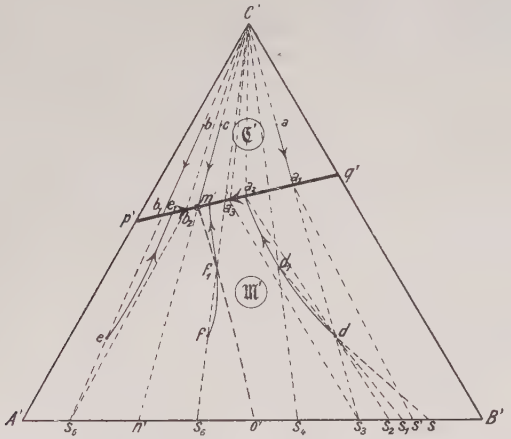



Fig. 4. Der Kristallisationsverlauf in einem ternären System A—B—C des Typus B mit je einem Temperaturminimum in der Gleichgewichtskurve des Systems A—B und der eutektischen Kurve p q.

Bodenkörper vorhandenen Mischkristalle Hand in Hand. Gibt nach einiger Zeit $a_2$ die Konzentration der Schmelze an, so koexistiert mit ihr die Komponente C und ein Mischkristall, der durch $s_2$ dargestellt sei; d. h. die anfänglich ausgeschiedenen Mischkristalle s' haben sich mit der Schmelze in Mischkristalle $s_2$ umgewandelt. Stellt schließlich $a_3$ die Schmelze dar, die mit einem Mischkristall $s_3$ im Gleichgewicht ist, so findet die Kristallisation ihren Abschluß. Das zu $a_3$ gehörige Dreiphasendreieck $C's_3a_3$ gibt nämlich an, daß die flüssige Phase in diesem Punkte vollständig zu einem Konglomerat von C und Mischkristallen $s_3$, die A und B im Verhältnis der Ausgangskonzentration a enthalten, erstarrt ist.

In gleicher Weise ist der Erstarrungsweg einer Schmelze b im Dreieck C' p' m' zunächst seiner Richtung nach durch die Verbindungsgerade C' b gegeben. Nach der primären Kristallisation von C gelangt der Phasenpunkt in $b_1$ auf die Grenzkurve. Hier tritt zur Kristallart C ein Mischkristall A B hinzu, der in diesem Falle A-reicher ist als die Schmelze, also einem Punkte der Strecke A' $s_5$ entspricht. Die an A ärmer werdende Schmelze wird daher p' q' in umgekehrter Richtung durchlaufen wie oben $a_1$, also ebenfalls nach m' hin. Die Kristallisation ist beendet, wenn in einem Punkte $b_2$ die ausgeschiedenen Mischkristalle die Zusammensetzung $s_5$ angenommen haben (Dreiphasendreieck C' $s_5$ $b_2$).

Ist die Konzentration einer Schmelze c durch einen Punkt auf C' m' gegeben, so gelangt der Phasenpunkt in m' auf die Grenzkurve. Das zu m' gehörige Dreiphasendreieck ist aber die Gerade C' m' n'. Es treten also Mischkristalle n' als zweite Kristallart zu C hinzu. Eine Konzentrationsänderung findet nicht statt; die Schmelze erstarrt daher in m' bei konstanter Temperatur vollständig zu einem Gemenge von C und Mischkristallen n'.

2. Der darstellende Punkt liegt im Gebiete A' B' q' p'. — Der erste Mischkristall A B, der sich aus einer Schmelze d im Felde B' o' m' q' ausscheidet, ist reicher an B als der Schnittpunkt $s_3$ der Geraden C' d mit der Seite A' B' angibt. Er sei durch s dargestellt. Während der Kristallisation reichert sich daher die Schmelze an Stoff A an; gleichzeitig ändern aber auch die koexistierenden Mischkristalle ihre Zusammensetzung in demselben Sinne. Entspricht nach einiger Zeit das Verhältnis von A und B in der Lösung dem Punkte $s_4$ und ist mit ihr ein Mischkristall $s_1$ im Gleichgewicht, so wird ihre Konzentration durch den Schnittpunkt $d_1$ von $s_1$ d mit C' $s_4$ bestimmt. Dies besagt, daß der Phasenpunkt sich von d nach $d_1$ verschoben hat und aus der ursprünglichen Lösung sich Mischkristalle $s_1$ und die Schmelze $d_1$ gebildet haben. Bei noch tieferer Temperatur trifft schließlich die Kristallisationsbahn in $a_2$ auf die Grenzkurve, und die Verbindungsgerade d $a_2$ gibt auf Seite A' B' die Zusammensetzung des koexistierenden Mischkristalls zu $s_2$ an. Während also s $s_1$ $s_2$ den Erstarrungsweg der Mischkristalle

darstellt, wird der Weg, den die flüssige Phase während der Kristallisation durchläuft, durch die Kurve $dd_1a_2$ beschrieben. Die Zusammensetzung der Mischkristalle AB, die stets reicher an B sind, als dem Verhältnis von A zu B in der Schmelze entspricht, bedingt, daß diese Kurve konkav gegen die Dreiecksseite B'C' ist. Von $a_2$ ab ändert dann die Lösung ihre Zusammensetzung längs der eutektischen Kurve und, wie für Schmelze a, ist auch für d die Kristallisation in $a_3$ beendet. Beide Ausgangskonzentrationen liegen nämlich auf $C's_3$, und der Endpunkt der Erstarrung für Schmelzen auf dieser Geraden ist durch das Dreiphasendreieck $C's_3a_3$, d. h. durch den mit $a_3$ koexistierenden Mischkristall $s_3$ gegeben.

Da im Felde A'n'm'p' die sich ausscheidenden Mischkristalle AB reicher an A sind, als die durch den Systempunkt e gelegte Gerade C'e angibt, wird der Erstarrungsweg einer Schmelze dieses Gebietes durch eine Kurve $ee_1$ angedeutet, die gegen die Dreiecksseite A'C' konkav ist. Nach der primären Kristallisation der Mischkristalle trifft der Phasenpunkt in der Projektion in $e_1$ auf p'q', wo als zweiter Bodenkörper die Komponente C hinzukommt. Der Endpunkt der Kristallisation ist wie für Schmelze b durch das Dreiphasendreieck $C's_5b_2$ festgelegt.

Die Kristallisation einer Schmelze f im Felde o'n'm' entspricht zunächst der von e im Felde A'n'm'p'. Da die sich ausscheidenden Mischkristalle AB reicher an A sind als die Lösung, ist die Kristallisationsbahn eine von f ausgehende Kurve, die gegen A'C' konkav ist. In $f_1$ überschreitet sie aber die Projektion der Tallinie o'm' und wird im Gebiete B'o'm'q' konkav zur Seite B'C', da die mit der Schmelze koexistierenden Mischkristalle AB jetzt reicher an B sind. Der weitere Verlauf ist vollkommen analog dem einer Schmelze im Felde B'o'm'q'.

In Wirklichkeit wird der Konzentrationsausgleich zwischen den ausgeschiedenen Mischkristallen und der flüssigen Phase kaum, der Voraussetzung (p. 190) entsprechend, vollständig verlaufen, sondern mehr oder weniger unvollständig sein. Die Kristallisationsbahnen der Schmelzen werden dadurch auf der Fläche der Mischkristalle in Richtung

tieferer Temperaturen abgelenkt, und demgemäß wird auch die Erstarrung ihren Abschluß erst bei einer tieferen Temperatur erreichen, als für die betreffende Schmelze ermittelt wurde.

## Versuchsanordnung.

Das von der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum bezogene Strontiumchlorid und Bariumchlorid wurde zur vollständigen Entwässerung in gepulvertem Zustande mehrere Stunden lang im Trockenschrank auf etwa 300° erhitzt. Ein vorheriges Schmelzen hatte sich wegen der hohen Schmelztemperaturen und der immerhin merkbaren Zersetzlichkeit beider Chloride (vgl. p. 196) nicht als zweckmäßig erwiesen.

Zur Bestimmung der Kristallisationsdiagramme wurden Versuchsmengen von 30 g Gewicht in einem Platintiegel mittels eines Gasgebläses geschmolzen und Abkühlungskurven bis 200° aufgenommen. Um die Abkühlungsgeschwindigkeit nach Möglichkeit zu verringern, war der Tiegel in einem Ofen aus Chamotte aufgehängt, dessen Öffnungen während des Erkaltens durch Asbest und Porzellanplatten verschlossen wurden. Durch Benutzung eines Rührapparates ließ sich häufig eine bessere Einstellung des Gleichgewichts in den Schmelzen erreichen.

Als Thermometer diente ein Platin-Platinrhodium-Element. Die Temperaturen wurden von 10 zu 10 Sekunden an einem Millivoltmeter von Siemens & Halske abgelesen. Für das Thermoelement wurden die Schmelztemperaturen von reinem Zink 419°, Antimon 630° und Kaliumchlorid 775° als Fixpunkte benutzt.

Für die optische Untersuchung wurden unmittelbar im Anschluß an die Schmelzversuche Dünnschliffe hergestellt. Hierzu wurden, um den Einfluß der Seigerung auszuschalten und vergleichbare Objekte zu gewinnen, die mittleren Teile der Schmelzkuchen verwendet.

## I. Die Mischkristalle Strontiumchlorid–Bariumchlorid.

(Tab. 1–3, Fig. 5; Taf. III, 1 u. 2.)

Wasserfreies Strontiumchlorid. — Die Abkühlungskurve weist einen Haltepunkt bei 870° auf. Diese Kristallisations-Temperatur stimmt mit den neueren Messungen[1] bis auf wenige Grade, die innerhalb der Fehlergrenze (± 2°) liegen, überein.

Taucht man ein Bruchstück der kristallisierten Schmelze in Canadabalsam, so deutet schon das hohe Relief auf eine starke Lichtbrechung hin. Der Brechungsquotient ist etwas größer als der von α-Monobromnaphthalin (n = 1,64). Ein Dünnschliff erweist sich u. d. M. als einfachbrechend. Wasserfreies Strontiumchlorid kristallisiert demnach aus Schmelzfluß regulär.

Die an einigen Stellen des Schliffes auftretende Doppelbrechung ist vermutlich auf eine geringe Zersetzung durch Rauchgase zurückzuführen; auch eine schwache Chlorentwicklung beim Schmelzen deutet darauf hin. Um den Einfluß der Zersetzung festzustellen, wurden 30 g des gepulverten Salzes 25 Minuten lang mit der Gebläseflamme etwas über den Schmelzpunkt erhitzt. In der aus dem erkalteten Schmelzkuchen hergestellten wässerigen Lösung wurde zur Bestimmung des Sr-Gehaltes dieses als Sulfat niedergeschlagen und im Filtrat das Chlor titrimetrisch ermittelt (Tab. 1).

Tab. 1.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Sr . . . . . | 55,27 | 55,01 |
| $Cl_2$ . . . . . | 44,73 | 44,59 |
| $SrCl_2$ . . . | 100,00 | 99,60 |

Wasserfreies Bariumchlorid. — Seine Abkühlungskurve zeigt eine erste Wärmetönung bei 955°, der Temperatur des Kristallisationsbeginns; ein weiterer thermischer

[1] E. Korreng, Dissert. Berlin 1913. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVII. 68. 1914.

Effekt entspricht der Umwandlung des Salzes in die unterhalb 922° stabile α-Modifikation[1].

H. Gemsky[2] hat in einem Erhitzungsmikroskop auch die optischen Eigenschaften des Salzes bestimmt. Eine Probe geschmolzenen Bariumchlorids begann bei 955° zu kristallisieren; das Gesichtsfeld blieb zunächst zwischen gekreuzten Nicols dunkel. Erst bei der der Umwandlung entsprechenden Temperatur wurde die ganze Substanz doppeltbrechend. Auslöschung erfolgt teils parallel, teils schief zu den entstehenden Spaltrissen; im konvergenten Lichte treten zweiachsige Interferenzbilder auf.

Wasserfreies Bariumchlorid ist also dimorph mit enantiotroper Umwandlung; die oberhalb 922° bestandfähige β-Modifikation kristallisiert regulär, vermutlich dem wasserfreien Strontiumchlorid isomorph; unterhalb 922° ist die α-Modifikation stabil, die wahrscheinlich dem monoklinen Kristallsystem angehört.

Auch auf geschmolzenes Bariumchlorid wirken Kohlensäure und Sauerstoff als Bestandteile der Heizgase zersetzend ein[3]. Der Grad der Zersetzung wurde nach dem beim Strontiumchlorid beschriebenen Verfahren bestimmt (Tab. 2).

Tab. 2.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Ba . . . . . | 65,95 | 65,67 |
| $Cl_2$ . . . . . | 34,05 | 33,85 |
| $BaCl_2$ . . . | 100,00 | 99,52 |

Die Analysenergebnisse (Tab. 1 und 2) zeigen indessen für beide Erdalkalichloride, daß nur etwa 0,4—0,5% der ursprünglichen Substanz in Carbonat umgewandelt werden. Berücksichtigt man noch, daß die zu Abkühlungsversuchen dienenden Mischungen nur im Höchstfalle 30 g dieser Salze

[1] E. Korreng, a. a. O. 69.

[2] H. Gemsky, a. a. O. 519.

[3] F. Haber und St. Tolloczko, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**. 407. 1904; Chem. Centralbl. 1904. II. 1366.

enthalten und die Erhitzungsdauer kaum 5 Minuten beträgt, so ist ersichtlich, daß die Zersetzung experimentell feststellbare Konzentrationsverschiebungen nicht hervorrufen kann und auf die Kristallisationstemperaturen ohne Einfluß bleiben muß.

Mischungen aus Strontiumchlorid und Bariumchlorid. — W. Plato[1] bestimmte bereits 1903 Erstarrungstemperaturen. Er legte jedoch nur Wert darauf, den Beginn der Kristallisation festzustellen, ohne zu ermitteln, ob sich Mischkristalle abscheiden oder das eine der beiden Salze allein. Die von ihm angegebenen Temperaturen liegen durchschnittlich um etwa 20° höher als die von mir gefundenen Werte.

Ein kürzlich von C. Sandonnini[2] aufgenommenes Konzentrations-Temperatur-Diagramm zeigt, daß sich aus dem Schmelzfluß $\beta$-Mischkristalle $(Sr, Ba)Cl_2$ in allen Konzentrationsverhältnissen bilden. Die Kristallisationskurve besitzt ein Minimum bei 854° und 35 Mol.-% Bariumchlorid. Da Sandonnini aber nur geringe Substanzmengen von ca. 10 g benutzte, so konnte er die Umwandlung der $\beta$-Mischkristalle in die $\alpha$-Modifikation nur bis zu einer Konzentration von 40 Mol.-% Strontiumchlorid verfolgen. Eine nochmalige Untersuchung erschien um so notwendiger, als für die Bearbeitung der ternären Systeme eine genaue Kenntnis der Kristallisationsvorgänge in dem Randsystem Strontiumchlorid—Bariumchlorid erforderlich war.

Wie die Schmelzkurve AoB der Fig. 5 zeigt, bilden Strontiumchlorid und Bariumchlorid eine ununterbrochene Reihe von $\beta$-Mischkristallen. Die Kurve des Beginns der Kristallisation besitzt ein Minimum im Punkt o bei 847° und 30 Mol.-% $BaCl_2$. — Aus einem Vergleich der Abkühlungskurven mit denen der reinen Stoffe geht hervor, daß die Temperaturintervalle, in denen die Kristallisation der Mischungen stattfindet, nur einen kleinen Betrag erreichen. Nur der Beginn der Erstarrung ist durch einen scharfen Knick

[1] W. Plato, Zur Darstellung des Calciums. Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung eutektischer Mischungen anorganischer Salzpaare. Dissert. Berlin 1913. p. 38 u. 45.

[2] C. Sandonnini, Rend. Acc. Lincei. (5.) 20. 2. 646. 1911.

Tab. 3. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm: $SrCl_2$—$BaCl_2$.**

| No. | Gehalt an $BaCl_2$ | | Beginn der Kristallisation | Beginn der Umwandlung |
|---|---|---|---|---|
| | Mol.-% | Gew.-% | | |
| 1 | 0 | 0 | 870° | — |
| 2 | 10 | 12,74 | 859 | ca. 635° |
| 3 | 25 | 30,45 | 848 | ca. 650 |
| 4 | 40 | 46,69 | 852 | 682 |
| 5 | 50 | 56,78 | 858 | 716 |
| 6 | 60 | 66,34 | 870 | 750 |
| 7 | 75 | 79,76 | 889 | 816 |
| 8 | 90 | 92,20 | 923 | 877 |
| 9 | 100 | 100 | 955 | 922 |

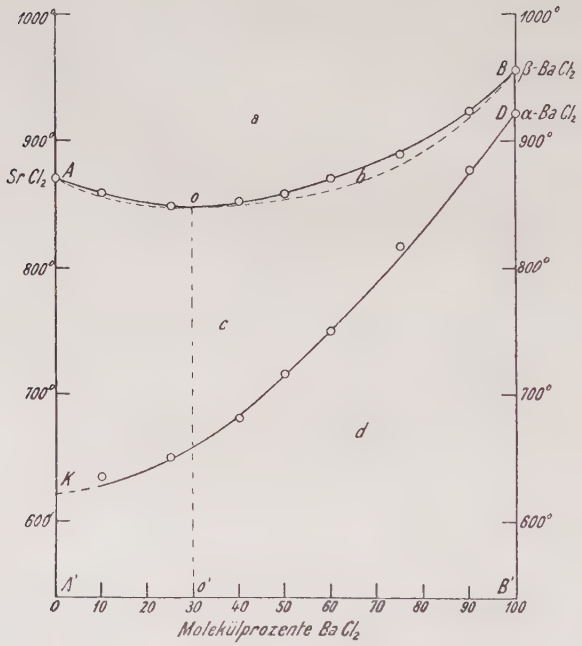



Fig. 5. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Strontiumchlorid—Bariumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
b = Gleichgewichtsgebiet von $\beta$-(Sr, Ba)$Cl_2$ und Schmelzen a.
c = Existenzgebiet von Mischkristallen $\beta$-(Sr, Ba)$Cl_2$.
d = Existenzgebiet von Mischkristallen $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$.

ausgeprägt. Erhitzungsversuche lieferten immerhin brauchbare Anhaltspunkte für das Ende der Mischkristallbildung, das im Diagramm durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben ist.

Die durch die Dimorphie des Bariumchlorids bedingte Umwandlung der $\beta$-Mischkristalle (Sr, Ba) $Cl_2$ in die $\alpha$-Modifikation findet in Temperaturintervallen statt, deren genauere Bestimmung durch die beim Erkalten auftretenden Unterkühlungen verhindert wurde. Auf den Abkühlungskurven konnte sie bis zu einer Konzentration von 10 Mol.-% $BaCl_2$ verfolgt werden. — Die Umwandlungskurve fällt vom Punkte D aus zunächst steil, dann aber in geringerem Maße ab. Ihre Verlängerung trifft die Temperaturachse A A' in K bei etwa 620°. Gleichwohl zeigen die Abkühlungskurven eine Umwandlung des Strontiumchlorids bei dieser Temperatur nicht an; auch eine Änderung der optischen Eigenschaften konnte beim Erkalten bis auf Zimmertemperatur nicht beobachtet werden[1].

Das System Strontiumchlorid—Bariumchlorid ist also ein Beispiel für den Erstarrungstypus III und den Umwandlungstypus Ia der Klassifikation von H. W. B. Roozeboom[2], wo die aus dem Schmelzfluß entstehenden Mischkristalle vor und nach der Umwandlung eine kontinuierliche Mischungsreihe bilden und nur die eine Komponente enantiotrop-dimorph ist.

Erfolgt die Kristallisation in der idealen Weise, daß zwischen den Bodenkörpern und der Schmelze stets ein vollständiger Konzentrationsausgleich stattfindet, so müßten nach beendeter Erstarrung und nach beendeter Umwandlung alle Mischkristalle eine der ursprünglichen geschmolzenen Mischung entsprechende Zusammensetzung haben; d. h. sämtliche Reguli müßten eine einheitliche Struktur wie bei einem reinen Stoffe aufweisen. Die mikroskopische Untersuchung zeigt dies jedoch nicht. Ein Schliff 8 mit 90 Mol.-% $BaCl_2$ unterscheidet sich zwar kaum von reinem Bariumchlorid. Dagegen ist das Aussehen der Dünnschliffe mit geringerem Gehalt an Bariumchlorid schon weniger homogen. Im

[1] Vgl. E. Korreng, a. a. O. 68.

[2] H. W. B. Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**. 385, 413. 1899.

Präparat mit 50 Mol.-% $BaCl_2$ finden sich zahlreiche doppeltbrechende Kristallpolygone der $\alpha$-Modifikation; punktförmige isotrope Stellen sind wahrscheinlich noch unveränderte Reste der $\beta$-Kristalle.

Den höchsten Grad von Inhomogenität besitzt eine Schmelze mit 25 Mol.-% $BaCl_2$, in welcher durch die rechtwinklig begrenzten Formen der gleichzeitig auslöschenden Partien noch die Umrisse der regulären Mischkristalle zur Geltung kommen. In Taf. III, 1 wird diese Pseudomorphose von monoklinem $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ nach regulärem $\beta$-(Sr, Ba)$Cl_2$ veranschaulicht. Bei stärkerer Vergrößerung (150fach) sieht man eine Struktur (Taf. III, 2), die darauf hinweist, daß bei dem geringen Gehalt an Bariumchlorid die Umwandlung der Mischkristalle sich nur träge durch die Schmelze, den Spaltrissen folgend, fortpflanzen konnte.

In der Schmelze der Konzentration 90 Mol.-% $SrCl_2$ + 10 Mol.-% $BaCl_2$, auf deren Abkühlungskurve sich die Umwandlung der Mischkristalle noch angedeutet findet, ist die Menge des Bariumchlorids bereits zu gering, um im ganzen Regulus eine Kristallisation der $\alpha$-Mischkristalle einzuleiten. Ein Präparat dieser Zusammensetzung war vollkommen einheitlich und optisch isotrop wie reines Strontiumchlorid.

Die mikroskopische Untersuchung läßt somit eine z. T. recht erhebliche Inhomogenität der kristallisierten Schmelzen erkennen und entspricht daher nicht den Aussagen des Konzentrations-Temperatur-Diagramms. Dieser Widerspruch mit den Ergebnissen des thermischen Befundes besteht jedoch nur scheinbar, denn das an eutektische Struktur erinnernde Aussehen der Dünnschliffe ist lediglich auf einen unvollständigen Konzentrationsausgleich bei der Kristallisation und bei der Umwandlung der Mischkristalle zurückzuführen. Daß in der Tat auch unterhalb der Umwandlung vollständige Mischbarkeit im kristallisierten Zustande anzunehmen ist, ergibt sich aus der Untersuchung von solchen Konzentrationen der ternären Systeme mit Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, bei denen sich die Mischkristalle (Sr, Ba)$Cl_2$ sofort in der $\alpha$-Modifikation aus dem Schmelzfluß ausscheiden (vgl. p. 210, 256).

## II. Die binären Systeme aus Natriumchlorid mit Strontiumchlorid und Bariumchlorid.

(Tab. 4 u. 5; Fig. 6 u. 7; Taf. V, 1.)

### Natriumchlorid—Strontiumchlorid.

(Tab. 4; Fig. 6; Taf. V, 1.)

Die Gleichgewichtskurve C p A, die das Gebiet der homogenen flüssigen Mischungen begrenzt, besteht aus den beiden Ästen C p und A p. Längs C p scheidet sich Natriumchlorid, längs A p Strontiumchlorid primär aus. Der eutektische Punkt p, in dem beide feste Phasen mit der Schmelze im Gleichgewicht sind, liegt bei der Konzentration 50 Mol.-% $SrCl_2$ und der Temperatur 565°. Die eutektische Horizontale $P_1 P_2$ reicht bis dicht an die Temperaturachsen C C′ und A A′ heran; merkliche Mischfähigkeit zwischen den Stoffen im kristallisierten Zustande besteht also nicht.

Tab. 4. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm: Na Cl—$SrCl_2$.**

| No. | Gehalt an $SrCl_2$ | | Beginn der Kristallisation | Eutektische Kristallisation | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mol.-% | Gew.-% | | Temp. | Dauer |
| 10 | 0 | 0 | 798° | — | — |
| 11 | 10 | 23,16 | 765 | 564° | 80 Sek. |
| 12 | 20 | 40,41 | 721 | 565 | 160 |
| 13 | 30 | 53,75 | 670 | 565 | 200 |
| 14 | 40 | 64,39 | 623 | 564 | 270 |
| 15 | 50 | 73,06 | — | 565 | 350 |
| 16 | 60 | 80,27 | 620 | 565 | 250 |
| 17 | 70 | 86,35 | 685 | 564 | 160 |
| 18 | 80 | 91,56 | 742 | 559 | 110 |
| 19 | 90 | 96,06 | 805 | 555 | 60 |
| 1 | 100 | 100 | 870 | — | — |

Da beide Komponenten regulär kristallisieren, erweisen sich sämtliche Präparate der kristallisierten Schmelzen als einfachbrechend. In den Dünnschliffen der Schmelzen von C′ bis p′ ist primär kristallisiertes Natriumchlorid, das in sternförmigen Wachstumsformen auftritt, von feinstrahliger eutektischer Grundmasse umlagert. Im Intervalle

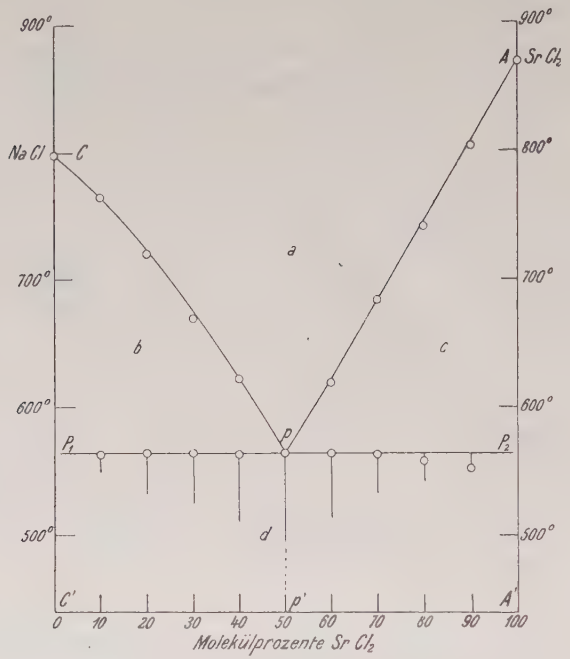



Fig. 6. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Natriumchlorid—Strontiumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
b = Gleichgewichtsgebiet von Na Cl und Schmelzen a.
c = Gleichgewichtsgebiet von $SrCl_2$ und Schmelzen a.
d = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus Na Cl und $SrCl_2$.

von p' bis A' bildet Strontiumchlorid das erste Ausscheidungsprodukt. Die federförmigen Kristallskelette treten wegen ihrer hohen Lichtbrechung (vgl. p. 195) scharf aus dem an einigen Stellen fast undurchsichtigen Eutektikum hervor (Taf. V, 1).

## Natriumchlorid—Bariumchlorid. (Tab. 5; Fig. 7.)

Nach H. Le Chatelier[1] erstarren Mischungen aus Natriumchlorid und Bariumchlorid eutektisch aus dem Schmelzfluß. Die Kristallisationskurve seines Konzentrations-Temperatur-Diagramms zeigt bei 775° und einer Konzentration

[1] H. Le Chatelier, Compt. rend. 118. 712. 1894.

von etwa 83 Mol.-% $BaCl_2$ einen Knick, der einer Umwandlung dieses Salzes entsprechen soll. — H. Gemsky[1] hat das aus den beiden Komponenten gebildete System nochmals thermisch, gleichzeitig aber auch kristallographisch untersucht. Für den Beginn der Kristallisation findet er Temperaturen, die um etwa 100° höher liegen.

Tab. 5. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm: $NaCl$—$BaCl_2$.**

| No. | Gehalt an $BaCl_2$ | | Beginn der Kristallisation | Eutektische Kristallisation | | Umwandlung von $BaCl_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mol.-% | Gew.-% | | Temp. | Dauer | Temp. | Dauer |
| 10 | 0 | 0 | 798° | — | — | — | — |
| 20 | 25 | 54,29 | 708 | 654° | 180 Sek. | — | — |
| 21 | 50 | 78,08 | 710 | 654 | 200 | — | — |
| 22 | 75 | 91,44 | 834 | 652 | 120 | — | — |
| 23 | 98 | 99,43 | 934 | 646 | 20 | 922° | 20 Sek. |
| 9 | 100 | 100 | 955 | — | — | 922 | 80 |

Die Schmelzkurve CquB (Fig. 7) setzt sich aus drei Ästen zusammen, von denen jeder einer kristallisierten Phase entspricht. Längs Cq wird die Schmelztemperatur von Natriumchlorid (798°) durch Zusatz von Bariumchlorid bis zum eutektischen Punkte q bei 654° und 40 Mol.-% $BaCl_2$ erniedrigt. Bei den Temperaturen von Bu kristallisiert $\beta$-Bariumchlorid, das sich im Punkte u bei 922° und ungefähr 97 Mol.-% $BaCl_2$ in die $\alpha$-Modifikation umwandelt. Diese Kristallart selbst scheidet sich längs uq primär aus.

Die Kristallisationsprodukte aus dem Konzentrationsgebiete C′q′ zeigen dementsprechend Kristalle von isotropem Natriumchlorid in doppeltbrechender eutektischer Grundmasse. Von q′ ab treten in den Dünnschliffen die für das Bariumchlorid charakteristischen Wachstumsformen auf.

Nach den Daten der von mir nochmals untersuchten Schmelzen mit 0, 25, 50, 75, 98, 100 Mol.-% $BaCl_2$ (Tab. 5) wurde das Konzentrations-Temperatur-Diagramm (Fig. 7) konstruiert.

[1] H. Gemsky, a. a. O. 513.

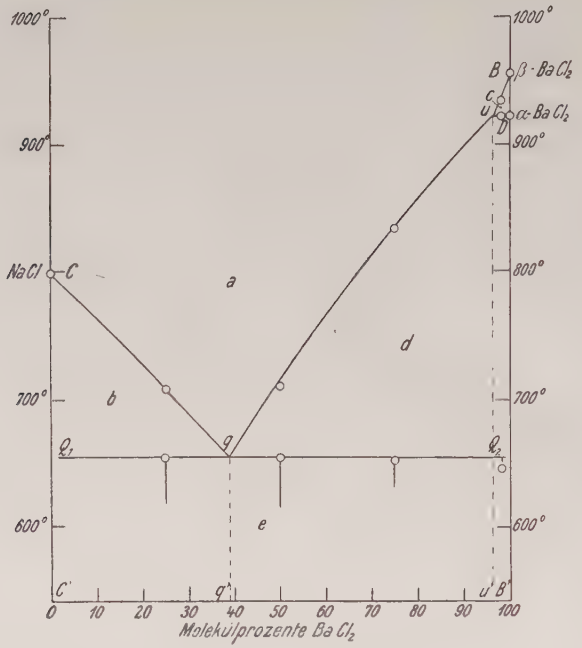



Fig. 7. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Natriumchlorid—Bariumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
b = Gleichgewichtsgebiet von NaCl und Schmelzen a.
c = Gleichgewichtsgebiet von $\beta$-$BaCl_2$ und Schmelzen a.
d = Gleichgewichtsgebiet von $\alpha$-$BaCl_2$ und Schmelzen a.
e = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus NaCl und $\alpha$-$BaCl_2$.

Die Systeme Natriumchlorid—Strontiumchlorid und Natriumchlorid—Bariumchlorid stimmen also darin überein, daß die Mischungen der Komponenten aus dem Schmelzfluß eutektisch erstarren. Ein Unterschied besteht nur insofern, als die Dimorphie des Bariumchlorids das Auftreten eines Knickes u in der Kristallisationskurve dieser Komponente bedingt.

## III. Das ternäre System Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Natriumchlorid.

(Tab. 6—8; Fig. 8—14; Taf. III, 3 u. 4, V, 2.)

Stellen in Fig. 11 die Eckpunkte des gleichseitigen Dreiecks A'B'C' die Komponenten Strontiumchlorid, Bariumchlorid und Natriumchlorid dar, so wird die kontinuierliche Mischungsreihe Strontiumchlorid—Bariumchlorid durch die Seite A'B' wiedergegeben. Den Seiten C'A' und C'B' entsprechen dann die binären Systeme aus Natriumchlorid mit den beiden Erdalkalichloriden, aus deren Diagrammen (Fig. 6 und 7) sich die eutektischen Punkte p und q und der Umwandlungspunkt u übertragen lassen.

Für die Untersuchung ternärer Schmelzen erschien es zweckmässig, ihre Konzentrationen so zu wählen, daß je eine Gruppe zwei der Komponenten in einem konstanten Verhältnis enthält, dagegen einen wachsenden Gehalt der dritten Komponente aufweist. Die darstellenden Punkte liegen dann auf Schnittgeraden, die durch einen der Eckpunkte des Konzentrationsdreiecks A'B'C' gehen.

So entsprechen in Fig. 11 dem

### Schnitt I (Tab. 6, Fig. 8; Taf. III, 3 u. 4)

die Schmelzen 10, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 5, deren Mischungen aus gleichen molekularen Mengen von Strontiumchlorid und Bariumchlorid bestehen. Die Gleichgewichtskurve des Diagramms setzt sich aus den Ästen $Cq_1$, $q_1u_1$ und $u_1B_1$ zusammen, in denen die drei Sättigungsflächen $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ des räumlichen Modells (Fig. 14) getroffen werden. Längs $Cq_1$ kristallisiert Natriumchlorid primär. Bei den Temperaturen der Kurve $q_1u_1$ sind $\alpha$-Mischkristalle $(Sr, Ba)Cl_2$, bei denen der Kurve $u_1B_1$ Mischkristalle $(Sr, Ba)Cl_2$ der $\beta$-Modifikation mit den homogenen flüssigen Mischungen im Gleichgewicht. Sobald die Konzentration der flüssigen Phase einem Punkte der Grenzkurve $p'q'$ entspricht, bilden sich Natriumchlorid und $\alpha$-Mischkristalle gleichzeitig. Dieser Vorgang findet für die Schmelzen des Intervalls $C'q_1'$ (24 und 25) bei

Tab. 6[1]. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm.**

| No. | Mol.-% | | | Gew.-% | | | Primäre Kristallisation | Umwandlung der Mischkristalle (Sr, Ba) $Cl_2$ | Sekundäre Kristallisation | Ende der Kristallisation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | NaCl | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | NaCl | | | | |
| 10 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 | 100 | 798° | — | — | — |
| 24 | 12,50 | 12,50 | 75 | 22,09 | 29,03 | 48,88 | 700 | — | 596° | ca. 572° |
| 25 | 20 | 20 | 60 | 29,24 | 38,41 | 32,35 | 636 | — | 598 | „ 568 |
| 26 | 25 | 25 | 50 | 32,77 | 43,06 | 24,17 | 600 | — | 596 | „ 573 |
| 27 | 33,33 | 33,33 | 33,33 | 37,28 | 48,97 | 13,75 | 687 | — | 582 | „ 560 |
| 28 | 40 | 40 | 20 | 40,03 | 52,59 | 7,38 | 744 | — | 568 | „ 558 |
| 29 | 45 | 45 | 10 | 41,74 | 54,84 | 3,42 | 798 | 766° | 564 | „ 560 |
| 5 | 50 | 50 | 0 | 43,22 | 56,78 | 0 | 858 | 716 | — | — |

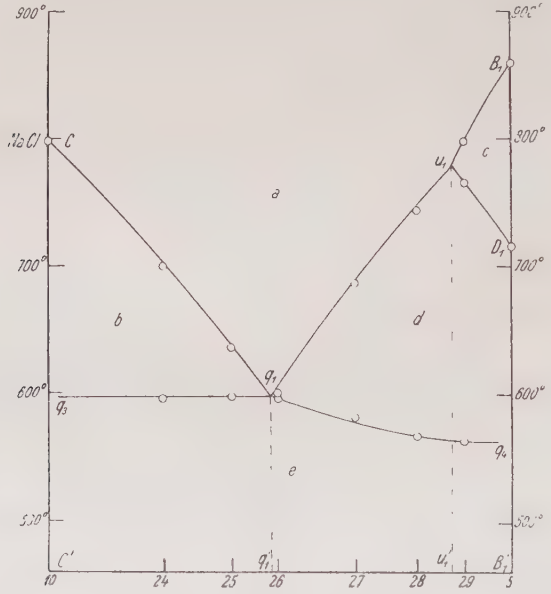



Fig. 8. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes I.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
b = Gleichgewichtsgebiet von NaCl und Schmelzen a.
c = Gleichgewichtsgebiet von $\beta$-(Sr, Ba) $Cl_2$ und Schmelzen a.
d = Gleichgewichtsgebiet von $\alpha$-(Sr, Ba) $Cl_2$ und Schmelzen a.
e = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus NaCl und $\alpha$-(Sr, Ba) $Cl_2$.

[1] Soweit nichts Näheres angeführt ist, beziehen sich die Temperaturen in den Tabellen auf den Beginn der Kristallisation, Umwandlung etc.

konstanter Temperatur (598°), durch die Horizontale $q_1 q_3$ dargestellt, statt (vgl. Schmelze a in Fig. 4). Dagegen ist es für die Schmelzen 26 bis 29 zwischen $q_1'$ und $B_1'$ von der Ausgangskonzentration abhängig, wo der Phasenpunkt nach der primären Kristallisation von Mischkristallen auf die Kurve p' q' gelangt (vgl. Schmelze d in Fig. 4). In Übereinstimmung damit zeigt die Kurve $q_1 q_4$, daß die sekundäre Kristallisation bei um so tieferen Temperaturen einsetzt, je ärmer die Ausgangsschmelze an Natriumchlorid war.

Da die Umwandlungstemperatur $D_1$ (716°) der Mischkristalle $(Sr, Ba)Cl_2$ durch Zusatz von Natriumchlorid bis $u_1$ (778°) steigt, könnte man zu der Annahme kommen, daß sich die dritte Komponente an der Bildung der Mischkristalle beteiligt, ist doch die Umwandlungstemperatur eines Mischkristalls nur von seiner Zusammensetzung abhängig. Indessen wird durch die bis dicht an die Temperaturachse $B_1 B_1'$ heranreichende Kurve $q_1 q_4$ angedeutet, daß in sämtlichen Schmelzen eine sekundäre Kristallisation stattfindet, also merkliche Mischbarkeit mit Natriumchlorid im kristallisierten Zustande nicht bestehen kann. Wenn trotzdem in 29 die Umwandlung bei höherer Temperatur einsetzt, als der Umwandlungstemperatur $D_1$ eines Mischkristalls $(Sr, Ba)Cl_2$ mit 50 Mol.-% $BaCl_2$ entspricht, so muß dies darauf zurückgeführt werden, daß der mit der Schmelze im Gleichgewicht befindliche Mischkristall noch nicht die angegebene Zusammensetzung erlangt hat. Er ist vielmehr (vgl. p. 192) reicher an Bariumchlorid, und einem $BaCl_2$-reicheren Mischkristall kommt nach den Aussagen des Konzentrations-Temperatur-Diagramms (Fig. 5) eine höhere Umwandlungstemperatur zu.

Bei idealem Verlauf der Kristallisation müßte für alle Schmelzen des Schnittes I die Erstarrung bei der gleichen Temperatur beendet sein, da ihre Ausgangskonzentrationen sich aus Natriumchlorid und einem Mischkristall von 50 Mol.-% $SrCl_2$ + 50 Mol.-% $BaCl_2$ zusammensetzen lassen. Wie aus Tab. 6 hervorgeht, ist dies auch bei den Schmelzen 24, 25 und 26 annähernd der Fall. Der Endpunkt der Kristallisation liegt bei etwa 570°. In 27, 28 und 29 dagegen treten

Verzögerungen von ungefähr 10° ein, die auf einen weniger vollständigen Konzentrationsausgleich deuten[1].

Auch in den Dünnschliffen läßt sich der Kristallisationsverlauf verfolgen. In den Schmelzen von C' bis $q_1'$ haben sich zunächst Kristallskelette von Natriumchlorid ausgeschieden. Sie liegen in einer eutektischen Grundmasse (Schliff 25: Taf. III, 3), deren Struktur u. d. M. schon bei schwachen Vergrößerungen hervortritt, während den Schmelzen der binären Systeme (p. 201, 202) ein äußerst feinkörniges Eutektikum eigen ist. Dieser Unterschied rührt daher, daß nicht eine eutektische Erstarrung bei konstanter Temperatur wie in den Randsystemen stattgefunden hat, sondern die sekundäre Kristallisation in einem Temperaturintervalle erfolgte und mit einer bis zum Erstarrungsabschluß dauernden Konzentrationsänderung der Mischkristalle verbunden war. Man kann deutlich die beiden Bestandteile der eutektischen Grundmasse voneinander unterscheiden, einfachbrechendes Natriumchlorid und doppeltbrechende Mischkristalle $\alpha$-$(Sr, Ba)Cl_2$, die in büschelartigen Gebilden von gemeinsamen Zentren aus kristallisiert sind. Es tritt also in den Dünnschliffen eine Änderung der Struktur der eutektischen Grundmasse auf, die sich längs der Grenzkurve p'q' verfolgen läßt, und zwar wird das Gemenge der beiden Kristallarten um so grobkörniger, je größer das Temperaturintervall der sekundären Kristallisation ist.

Bei Präparat 26 (Taf. III, 4) liegen in demselben Eutektikum (wie 25) Einsprenglinge von doppeltbrechenden $\alpha$-Mischkristallen. Diese treten in Wachstumsformen, die jenen der $\alpha$-Modifikation des Bariumchlorids ähnlich sehen, auch in 27 und 28 auf. In 29 sind die primär kristallisierten $\beta$-Mischkristalle $(Sr, Ba)Cl_2$ erst bei der Abkühlung in $\alpha$-Mischkristalle übergegangen; die Kristalle, die von einem schwach doppeltbrechenden Eutektikum umrändert sind, weisen z. T. noch isotrope Interpositionen als Reste der ursprünglichen Modifikation auf.

[1] Vgl. auch die Abkühlungskurven Fig. 13.

Um den Verlauf der Sättigungsflächen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ der $\alpha$- und $\beta$-Mischkristalle $(Sr, Ba)Cl_2$ und ihrer Schnittkurve (vgl. Fig. 14) näher zu bestimmen, wurde der

### Schnitt II (Tab. 7, Fig. 9)

vom Strontiumchlorid aus bis zur Konzentration 50 Mol.-% Na Cl + 50 Mol.-% $BaCl_2$ durch das Diagramm (Fig. 11) gelegt. Die Gleichgewichtskurve $AB_2$, die den Temperaturen der beginnenden Kristallisation von Mischkristallen aus Strontiumchlorid und Bariumchlorid entspricht, verläuft kontinuierlich von A bis $B_2$. Nach der Ausscheidung der Mischkristalle beginnt die sekundäre Kristallisation, indem Natriumchlorid als feste Phase hinzutritt, bei Temperaturen, die durch $p_1 q_5$ angegeben werden. Diese Kurve veranschaulicht damit den Verlauf der eutektischen Kurve pq und deutet in dieser das Auftreten eines Temperaturminimums in der Nähe von p an.

Tab. 7. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm.**

| No. | Mol.-% | | | Gew.-% | | | Primäre Kristallisation | Sekundäre Kristallisation | Ende der Kristallisation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | Na Cl | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | Na Cl | | | |
| 1 | 100 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 | 870° | — | — |
| 30 | 70 | 15 | 15 | 73,50 | 20,69 | 5,81 | 758 | 556° | ca. 554° |
| 31 | 50 | 25 | 25 | 54,31 | 35,68 | 10,01 | 685 | 560 | „ 554 |
| 27 | 33,33 | 33,33 | 33,33 | 37,28 | 48,97 | 13,75 | 687 | 582 | „ 560 |
| 32 | 20 | 40 | 40 | 22,91 | 60,19 | 16,90 | 692 | 606 | „ 578 |
| 33 | 10 | 45 | 45 | 11,67 | 68,97 | 19,36 | 700 | 632 | „ 606 |
| 21 | 0 | 50 | 50 | 0 | 78,08 | 21,92 | 710 | 654 | — |

Da bei Präparat 30 eine Umwandlung der Mischkristalle nicht beobachtet werden konnte, wird von der Kristallisationsbahn dieser Schmelze die von u' ausgehende Grenzkurve (Fig. 11) nicht mehr getroffen. Daraus folgt, daß in dem Gebiete der an Strontiumchlorid reicheren Konzentrationen die Felder $\mathfrak{A}'$ und $\mathfrak{B}'$, aus deren Schmelzen sich $\alpha$- oder $\beta$-Mischkristalle primär ausscheiden, ohne Grenzlinie ineinander übergehen.

Durch die Abkühlungskurven der Mischungen dieses Schnittes, die sämtlich nur zwei Wärmetönungen aufweisen (vgl. Fig. 13, II), kommt auch entscheidend zum Ausdruck, daß als erstes Kristallisationsprodukt nicht die reinen Stoffe Strontiumchlorid oder Bariumchlorid auftreten können, sondern Mischkristalle $(Sr, Ba)Cl_2$, deren Zusammensetzung von der jeweiligen Ausgangskonzentration abhängig ist. Die Er-

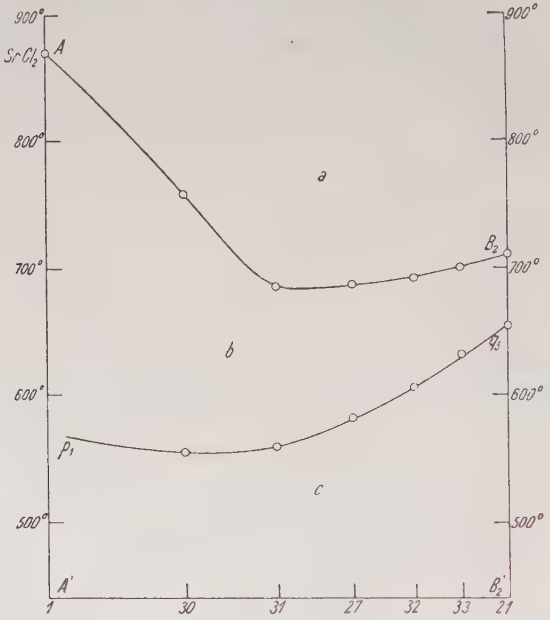



Fig. 9. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes II.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
b = Gleichgewichtsgebiet von $\alpha$- oder $\beta$-$(Sr, Ba)Cl_2$ und Schmelzen a.
c = Existenzgebiet von eutekt. Gemengen aus $\alpha$- oder $\beta$-$(Sr, Ba)Cl_2$ und Na Cl.

starrungswege treffen nämlich nach der primären Kristallisation unmittelbar auf die eutektische Kurve p q, und dies ist nur möglich, wenn die Mischkristalle aus Strontiumchlorid und Bariumchlorid auch in der $\alpha$-Modifikation eine kontinuierliche Mischungsreihe bilden.

Auch die Dünnschliffe zeigen, daß im ganzen Schnitt II Mischkristalle primär kristallisiert sind. In Präparat 30

haben sie sich in der regulären $\beta$-Modifikation ausgeschieden und wegen des geringen Gehaltes an Bariumchlorid nicht in die $\alpha$-Modifikation umgewandelt. Man beobachtet abgerundete isotrope Kristalle in einer ebenfalls einfachbrechenden Grundmasse, die nur einen geringen Teil des Schliffes einnimmt. Da in 31 die Mischkristalle $(Sr, Ba)Cl_2$ in der doppeltbrechenden $\alpha$-Modifikation kristallisiert sind, muß in Fig. 11 der Schnittpunkt der Geraden II mit der von u' ausgehenden Grenzkurve der Felder $\mathfrak{A}'$ und $\mathfrak{B}'$ zwischen den Systempunkten 30 und 31 liegen. Als Endpunkt dieser Kurve wurde ein Punkt v' bei der Konzentration 55 Mol.-% $SrCl_2$ + 20 Mol.-% $BaCl_2$ + 25 Mol.-% NaCl angenommen. — Das Aussehen der Mischkristalle in den Schliffen 27, 32, 33 und 21 entspricht mit wachsendem Gehalte an Bariumchlorid immer mehr den für dieses Salz eigentümlichen Wachstumsformen.

Durch Aufnahme von Abkühlungskurven der Schmelzen 34, 35 und 36 (Fig. 11) wurden die Kristallisationsvorgänge im

### Schnitt III (Tab. 8, Fig. 10)

untersucht. Seine Konzentrationsachse erstreckt sich von der Ecke B' aus durch die Systempunkte 26 und 32 von I und II. Die Kristallisationskurve $Bu_2 q_2 C_1$ besteht aus den Kurvenästen $Bu_2$, $u_2 q_2$, $q_2 C_1$, in denen wie bei I die drei Sättigungsflächen $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{N}$ des räumlichen Modells getroffen werden. Die Kurven $q_6 q_2$ und $q_2 p_2$ geben Temperaturen der eutektischen Kurve pq an, also den Beginn der gleichzeitigen Ausscheidung von Natriumchlorid und $\alpha$-$(Sr, Ba)Cl_2$.

Die Dünnschliffe der kristallisierten Schmelzen von B' bis $q_2$' lassen Mischkristalle $(Sr, Ba)Cl_2$ als erstes Ausscheidungsprodukt erkennen. In 34 sind sie zunächst in der regulären $\beta$-Modifikation kristallisiert und haben sich erst auf $Du_2$ in die doppeltbrechende $\alpha$-Modifikation umgewandelt. Diese tritt im Intervalle von $u_2$' bis $q_2$' als erste Kristallart auf. Bei den Temperaturen der Kurve $q_2 C_1$ scheidet sich Natriumchlorid primär aus, das im Präparat 36 in sternförmigen Wachstumsformen zu beobachten ist.

Tab. 8. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm.**

| No. | Mol.-% | | | Gew.-% | | | Primäre Kristallisation | Umwandlung der Mischkristalle (Sr, Ba) $Cl_2$ | Sekundäre Kristallisation | Ende der Kristallisation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | NaCl | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | NaCl | | | | |
| 9 | 0 | 100 | 0 | 0 | 100 | 0 | 955° | 922° | — | — |
| 34 | 1 | 97 | 2 | 0,77 | 98,66 | 0,57 | 930 | 918 | — | — |
| 35 | 10 | 70 | 20 | 9,15 | 84,11 | 6,74 | 835 | — | 626° | ca. 608° |
| 32 | 20 | 40 | 40 | 22,91 | 60,19 | 16,90 | 692 | — | 606 | „ 578 |
| 26 | 25 | 25 | 50 | 32,77 | 43,06 | 24,17 | 600 | — | 596 | „ 573 |
| 36 | 30 | 10 | 60 | 45,97 | 20,13 | 33,90 | 608 | — | 565 | „ 554 |
| 36′ | 33,33 | 0 | 66,67 | Durch Intrapolation: | | | 660 | — | 565 | — |

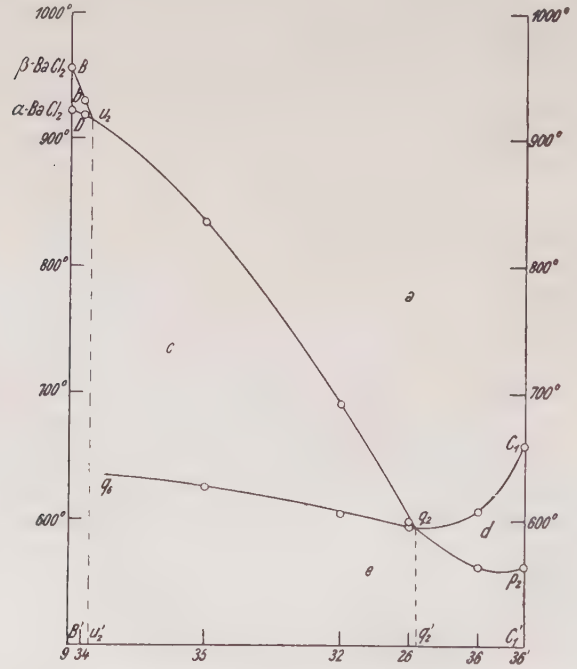



Fig. 10. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes III.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
b = Gleichgewichtsgebiet von β-(Sr, Ba) $Cl_2$ und Schmelzen a.
c = Gleichgewichtsgebiet von α-(Sr, Ba) $Cl_2$ und Schmelzen a.
d = Gleichgewichtsgebiet von NaCl und Schmelzen a.
e = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus NaCl und α-(Sr, Ba) $Cl_2$.

Dem auf der Kurve $q_2 p_2$ auftretenden Minimum entspricht auf der eutektischen Kurve pq ein ausgezeichneter Punkt m mit tiefster Temperatur. Die Konzentration dieses Minimumpunktes konnte mit Hilfe der von C ausstrahlenden Kristallisationsbahnen von 36 und 36' zu ungefähr 42,5 Mol.-% $SrCl_2$ + 7,5 Mol.-% $BaCl_2$ + 50 Mol.-% NaCl ermittelt werden. Die Abkühlungskurve einer Schmelze dieser Zusammensetzung zeigte in der Tat nur einen Haltepunkt bei 560°, 5° unterhalb der Temperatur des eutektischen Punktes p. Im Dünnschliff (Taf. V, 2) ist nur ein äußerst feinkörniges, einfachbrechendes Eutektikum wahrzunehmen.

Durch die Kristallisationsdiagramme der drei binären Randsysteme (Fig. 5—7) und der drei durch das ternäre System gelegten Schnitte (Fig. 8—10) ist das

**Konzentrationsdreieck A'B'C'** (Fig. 11 u. 12)

vollständig bestimmt. Der Verlauf der Grenzkurven p'q' und u'v' ist durch die Punkte $q_1'$, $q_2'$, m' und $u_1'$, $u_2'$ hinreichend festgelegt. Diese Kurven teilen das Dreieck A'B'C' in die drei Felder $\mathfrak{N}'$, $\mathfrak{A}'$ und $\mathfrak{B}'$, entsprechend den drei Kristallarten, die als erstes Ausscheidungsprodukt auftreten können. Aus Schmelzen des Feldes $\mathfrak{N}' = C'p'q'$ kristallisiert primär Natriumchlorid, aus denen des Feldes $\mathfrak{A}' = p'q'u'v'$ treten Mischkristalle $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$, aus denen von $\mathfrak{B}' = A'B'u'v'$ Mischkristalle $\beta$-(Sr, Ba)$Cl_2$ als erstes Ausscheidungsprodukt auf. Die letzteren sind indessen nur in einem beschränkten Temperaturbereiche bestandfähig und wandeln sich, sobald die Zusammensetzung der flüssigen Phase einem Punkte der Kurve u'v' entspricht, in die $\alpha$-Modifikation um. Den Punkten der Grenzkurve p'q' entsprechen Schmelzen, die mit Natriumchlorid und $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ zugleich bestehen können. Während der gleichzeitigen Ausscheidung dieser beiden Kristallarten ändert sich, wie aus der Lage der Dreiphasendreiecke $C's_1l_1$ und $C's_2l_2$ (Fig. 12) hervorgeht, die Zusammensetzung der Lösung längs p'q' in der Richtung nach dem Minimumpunkte m' hin. Es findet also Kristallisation in einem Temperaturintervalle statt. Nur im Punkte m', für den das Dreiphasendreieck zu der Geraden C'm'n' zusammengeschrumpft ist, und in den binären eutek-

tischen Punkten p' und q', für die die Seiten C' A' und C' B' als Dreiphasendreiecke aufzufassen sind, erfolgt Erstarrung bei konstanter Temperatur.

Zur Charakterisierung der Kristallisationsvorgänge sind in Fig. 13 einige Abkühlungskurven, die dem Schnitt I (vgl. Tab. 6, Fig. 8) angehören, wiedergegeben. Jede dieser Kurven ist durch zwei mehr oder weniger hervortretende

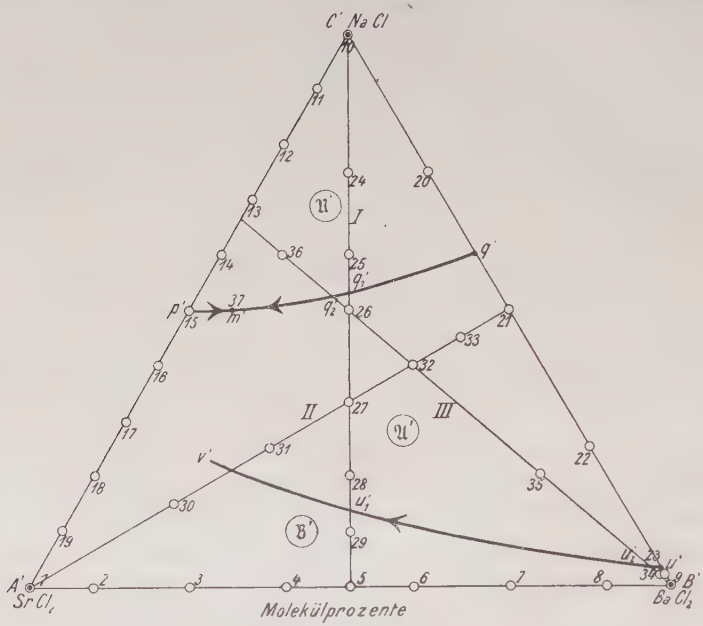



Fig. 11. Konzentrationsdreieck des ternären Systems Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Natriumchlorid.

$\mathfrak{N}' = C'p'q'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{N}$ von Na Cl.
$\mathfrak{A}' = p'q'u'v'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{A}$ von $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$.
$\mathfrak{B}' = A'B'u'v'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{B}$ von $\beta$-(Sr, Ba)$Cl_2$.

Knickpunkte $\alpha$ und $\beta$ ausgezeichnet. Der erste Knick deutet die beginnende Ausscheidung einer Kristallart an, und zwar kristallisiert bei Präparat 25 (Kurve I) Natriumchlorid primär, bei Präparat 27 (Kurve II) $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ und bei Präparat 29 (Kurve III) $\beta$-(Sr, Ba)$Cl_2$. Der Knickpunkt $\beta$ gibt das Auftreffen des Phasenpunktes auf die Grenzkurve p' q' zu erkennen, d. h. den Beginn der gleichzeitigen Kristallisation von Natriumchlorid und $\alpha$-Mischkristallen.

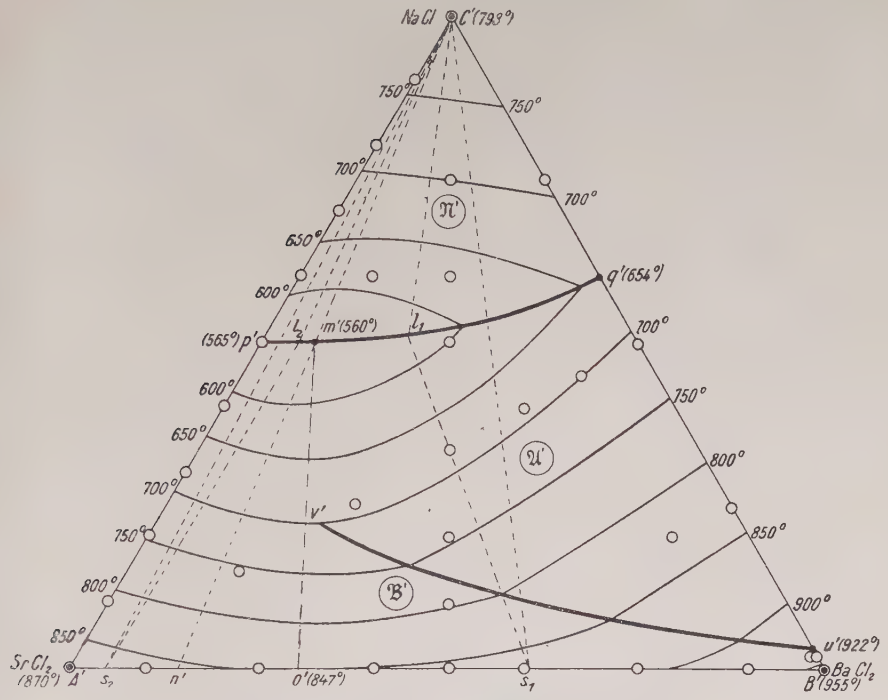



Fig. 12. Isothermen des ternären Systems Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Natriumchlorid.

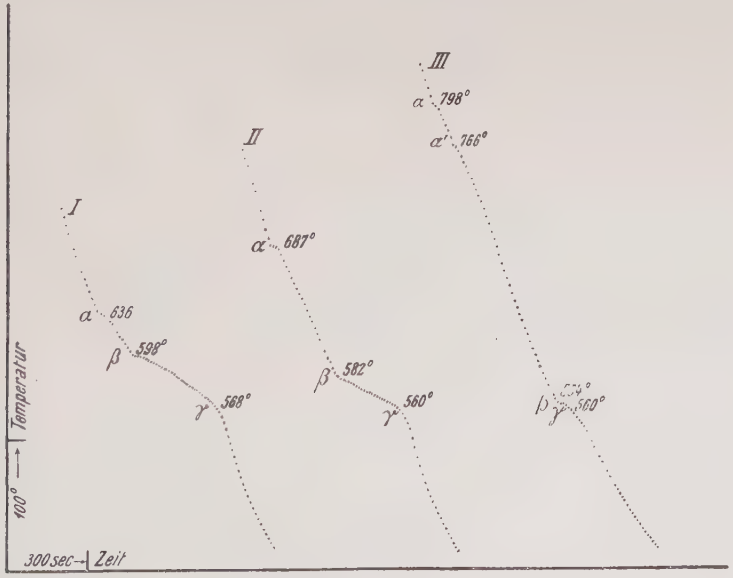



Fig. 13. Abkühlungskurven von Schmelzen der Konzentrationen 25, 27, 29.

Ein steilerer Temperaturabfall von $\gamma$ ab zeigt schließlich das Ende der Erstarrung an. — Der Knickpunkt $\alpha'$ auf der dritten Abkühlungskurve ist durch die Umwandlung der Mischkristalle $\beta$-(Sr, Ba)$Cl_2$ bedingt, die nach Verbrauch der ursprünglichen Kristalle in eine direkte Kristallisation von $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ übergeht.

Errichtet man senkrecht zur Dreiecksfläche die Temperaturachse, so erhält man die prismatische

### Raumfigur des Dreistoffsystems (Fig. 14).

Durch die Punkte A, B und C werden die Schmelztemperaturen von Strontiumchlorid (870°), Bariumchlorid (955°) und Natriumchlorid (798°) dargestellt; Punkt D gibt die Umwandlungstemperatur (922°) von Bariumchlorid an. In der Seitenfläche AA'B'B liegt das binäre System Strontiumchlorid—Bariumchlorid, in dem die kontinuierliche Erstarrungskurve AoB die beginnende Ausscheidung von $\beta$-Mischkristallen (Sr, Ba)$Cl_2$ angibt, die sich bei Temperaturen der Kurve DK in die $\alpha$-Modifikation umwandeln. Das System Natriumchlorid—Strontiumchlorid mit dem eutektischen Punkte p (565°) fällt in die Seitenfläche CC'A'A, das System Natriumchlorid—Bariumchlorid mit dem eutektischen Punkte q (654°) und dem Umwandlungspunkte u (922°) in die Seitenfläche CC'B'B.

Die Fläche $\mathfrak{N}$(Cpq) der primären Kristallisation von Natriumchlorid erstreckt sich vom Punkte C aus, mit den Gleichgewichtskurven Cp und Cq als äußeren Grenzen, gegen das Innere des räumlichen Modells und reicht bis an die eutektische Kurve pq. In dieser Kurve, die ein Minimum im Punkte m (560°) besitzt, wird die Fläche $\mathfrak{N}$ von der Sättigungsfläche $\mathfrak{A}$(pquv) der $\alpha$-Mischkristalle (Sr, Ba)$Cl_2$ geschnitten. Von der Kurve AoB aus senkt sich die steil abfallende Fläche $\mathfrak{B}$(ABuv), auf der sich $\beta$-Mischkristalle (Sr, Ba)$Cl_2$ mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht befinden, in das Raumdiagramm. $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{A}$ stoßen in der im Punkte u entspringenden Umwandlungskurve, deren Verlauf bis zum Punkte v (ca. 700°) verfolgt werden konnte, zusammen. Beide Flächen besitzen

eine die Temperaturminima in o und m verbindende Tallinie, die sich auch über m hinaus auf der Sättigungsfläche $\mathfrak{C}$ verfolgen läßt, wie aus dem Verlauf der in Fig. 12 im Abstande von je 50° eingezeichneten Isothermen her-

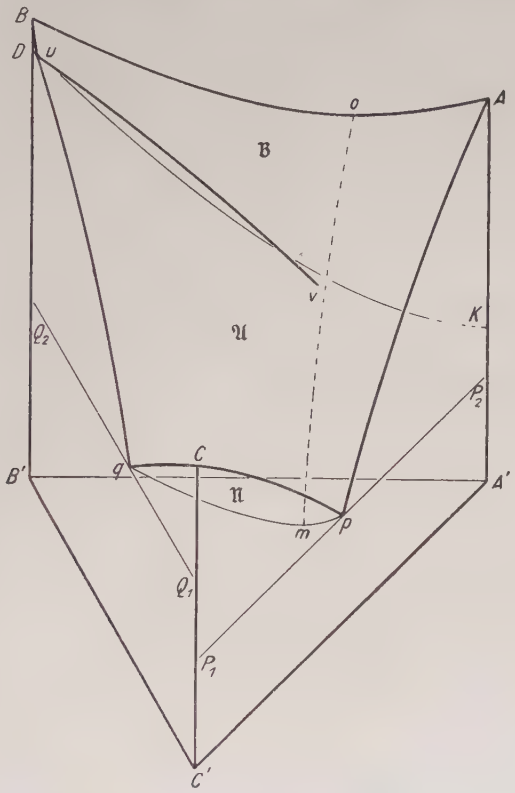



Fig. 14. Raumdiagramm des ternären Systems Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Natriumchlorid.

$\mathfrak{N}$ = C p q = Sättigungsfläche von NaCl.
$\mathfrak{A}$ = p q u v = Sättigungsfläche von $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$.
$\mathfrak{B}$ = A B u v = Sättigungsfläche von $\beta$-(Sr, Ba)$Cl_2$.

vorgeht. Punkte dieser Tallinie o m bestimmen ausgezeichnete Schmelzen, die mit einem Mischkristall (Sr, Ba)$Cl_2$ der $\alpha$- oder $\beta$-Modifikation im Gleichgewicht sind, dessen Zusammensetzung dem Verhältnis von Strontiumchlorid und Bariumchlorid in der Lösung entspricht.

## IV. Die binären Systeme aus Kaliumchlorid mit Strontiumchlorid und Bariumchlorid.

(Tab. 9 u. 10, Fig. 15 u. 16; Taf. III, 5 u. 6, IV, 1, V, 3 u. 4.)

Während in den binären Systemen aus Natriumchlorid mit den Chloriden von Strontium und Barium Verbindungen nicht auftreten, ist Kaliumchlorid durch das Vermögen, mit diesen Salzen aus dem Schmelzfluß Doppelsalze zu bilden, ausgezeichnet. Mischfähigkeit zwischen den kristallisierten Phasen konnte auch in den Systemen mit Kaliumchlorid nicht festgestellt werden.

### Kaliumchlorid—Strontiumchlorid.

(Tab. 9, Fig. 15; Taf. III, 5 u. 6, IV, 1, V, 3.)

Die Temperaturen, die den Beginn der Kristallisation angeben, liegen auf den vier Kurvenästen Cp, pEr, rF und FA. Mithin treten als kristallisierte Phasen neben den Komponenten des Systems die beiden Verbindungen auf:

$$2\,KCl\,.\,SrCl_2 = E, \quad KCl\,.\,2\,SrCl_2 = F.$$

Das Doppelsalz $2\,KCl\,.\,SrCl_2$, das dem Maximum E der Kurve pEr entspricht, kristallisiert bei 597°. Es bildet sich bei langsamer Abkühlung einer geschmolzenen Mischung von $66\frac{2}{3}$ Mol.-% KCl + $33\frac{1}{3}$ Mol.-% $SrCl_2$ in Gestalt von dünnen Prismen, die zwischen gekreuzten Nicols zur Längserstreckung gerade auslöschen. Die Kristalle sind schwach doppeltbrechend und zeigen im konvergenten Lichte zweiachsige Interferenzbilder mit negativem Charakter der Doppelbrechung. Das Doppelsalz besitzt demnach rhombische Kristallform.

Das Doppelsalz $KCl\,.\,2\,SrCl_2$ scheidet sich längs Fr bei Wärmeentziehung aus der flüssigen Schmelze aus. Ein Temperaturmaximum ist aber auf dieser Kurve nicht zu beobachten. Daraus könnte gefolgert werden, daß dieses Doppelsalz nicht unzersetzt schmelzbar sei, sondern sich bei der Temperatur der Horizontalen $FF_1$ (638°) in eine Schmelze und eine neue Kristallart spalte. Gegen diese Deutung sprechen jedoch die Kristallisationszeiten bei der Temperatur

Tab. 9. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm: $KCl-SrCl_2$.**

| No. | Gehalt an $SrCl_2$ | | Beginn der Kristallisation | Eutektische Kristallisation | | Kristallisation von $KCl.2SrCl_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mol.-% | Gew.-% | | Temp. | Dauer | Temp. | Dauer |
| 38 | 0 | 0 | 775° | — | — | — | — |
| 39 | 10 | 19,11 | 727 | 594° | 70 Sek. | — | — |
| 40 | 20 | 34,71 | 671 | 595 | 150 | — | — |
| 41 | 27,50 | 44,65 | 608 | 596 | 260 | — | — |
| 42 | 30 | 47,68 | — | 596 | 280 | — | — |
| 43 | 32 | 50,02 | 597 | (594) | (90) | — | — |
| 44 | 33,33 | 51,53 | 597 | — | — | — | — |
| 45 | 35 | 53,38 | 596 | 568 | 20 | — | — |
| 46 | 40 | 58,64 | 586 | 574 | 130 | — | — |
| 47 | 45 | 63,50 | 580 | 576 | 250 | — | — |
| 48 | 50 | 68,02 | 604 | 575 | 190 | — | — |
| 49 | 55 | 72,21 | 620 | 575 | 100 | — | — |
| 50 | 60 | 76,13 | 631 | 575 | 60 | — | — |
| 51 | 65 | 79,79 | 637 | 570 | 20 | — | — |
| 52 | 66,67 | 80,96 | — | — | — | 638° | 200 Sek. |
| 53 | 70 | 83,23 | 661 | (562) | — | 638 | 160 |
| 54 | 75 | 86,45 | 696 | (560) | — | 637 | 130 |
| 55 | 80 | 89,48 | 741 | — | — | 636 | 90 |
| 56 | 90 | 95,03 | 807 | — | — | 628 | 40 |
| 1 | 100 | 100 | 870 | — | — | — | — |

638°, die von reinem Strontiumchlorid ausgehend mit wachsendem Gehalt an Kaliumchlorid zunehmen und ihren größten Wert erst im Punkte F erreichen. Es tritt vielmehr der Grenzfall auf, daß die Zusammensetzung des Doppelsalzes praktisch der Konzentration des Knickes F der Schmelzkurve rFA entspricht, so daß die Verbindung gerade noch einen echten Schmelzpunkt besitzt. Eine Mischung der Konzentration F' mit $66\frac{2}{3}$ Mol.-% $SrCl_2$ kristallisiert in der Tat vollständig bei 638° wie ein reiner Stoff. Der Regulus der Schmelze F' ist vollkommen homogen und erscheint im auffallenden Lichte rötlich-fleischfarben. Die Kristalle sind stärker doppeltbrechend als die der Verbindung E und lassen im konvergenten Lichte zweiachsige Interferenzbilder mit negativem Charakter der Doppelbrechung erkennen. Auslöschung erfolgt teils parallel, teils schief zu den Begrenzungen

und Spaltrissen. Die Verbindung kristallisiert daher wahrscheinlich monoklin. Besonders charakteristisch für sie ist die durch Taf. V, 3 veranschaulichte Zwillingsstreifung.

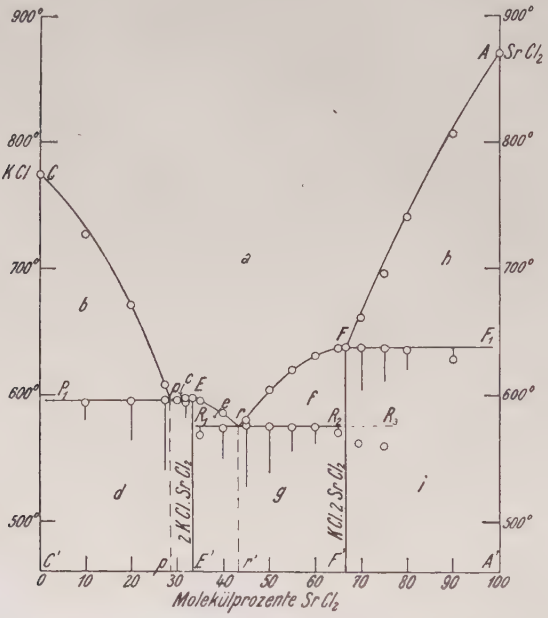



Fig. 15. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Kaliumchlorid—Strontiumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
b = Gleichgewichtsgebiet von KCl und Schmelzen a.
c, e = Gleichgewichtsgebiet von $2KCl.SrCl_2$ und Schmelzen a.
d = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus KCl und $2KCl.SrCl_2$.
f = Gleichgewichtsgebiet von $KCl.2SrCl_2$ und Schmelzen a.
g = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus $2KCl.SrCl_2$ und $KCl.2SrCl_2$.
h = Gleichgewichtsgebiet von $SrCl_2$ und Schmelzen a.
i = Existenzgebiet von Gemengen aus $KCl.2SrCl_2$ und $SrCl_2$.

Da die beiden Doppelsalze E und F einen echten Schmelzpunkt besitzen, entstehen durch die zugehörigen Ordinaten EE' und FF' drei Teildiagramme:

$KCl—2KCl.SrCl_2$ (C—E), $2KCl.SrCl_2—KCl.2SrCl_2$ (E—F), $KCl.2SrCl_2—SrCl_2$ (F—A).

Im Teilsystem C—E wird die Schmelztemperatur von Kaliumchlorid (775°) durch Zusatz von Strontiumchlorid längs Cp bis zum eutektischen Punkte p bei 595° und ca. 29 Mol.-% $SrCl_2$ erniedrigt. Da die Zusammensetzung des Eutektikums nahezu der der Verbindung $2KCl . SrCl_2$ entspricht, ist der Ast pE der Schmelzkurve äußerst kurz. Damit steht in Zusammenhang, daß in den Dünnschliffen eine charakteristische eutektische Struktur fehlt und nur aus dem Zustandsdiagramm auf eine Kristallisation bei der Temperatur der Eutektikalen $P_1p$ geschlossen werden konnte. Die Kristallisationsprodukte der Schmelzen aus dem Intervall p'E' lassen neben rhombischem Doppelsalz E ein zweites Strukturelement nicht erkennen. In den Schliffen des Konzentrationsgebietes C'p' treten Kristallskelette von Kaliumchlorid in einer Grundmasse, die aus der Verbindung $2KCl . SrCl_2$ besteht, auf (Taf. III, 5). Erst bei äußerst dünnen Präparaten konnten in Spalten des Doppelsalzes geringe Mengen eines Eutektikums wahrgenommen werden. — Eine Erklärung für diese abweichende Struktur ist vermutlich darin zu suchen, daß ein verspätetes Einsetzen der eutektischen Kristallisation nach der primären von Kaliumchlorid eine Konzentrationsverschiebung der flüssigen Phase in der Richtung nach E' hin verursacht und dadurch das Intervall p'E' noch weiter verkleinert. Die sekundäre Kristallisation war auch in der Regel mit Unterkühlungen bis zu 5° verbunden. Das Bestreben des einmal kristallisierten Doppelsalzes, in der Schmelze ungehindert fortzuwachsen, trägt gleichfalls zur Bildung der abnormen Struktur bei.

Im Teilsystem E—F schneiden sich die beiden Äste Er und rF der Kristallisationskurve im eutektischen Punkte r bei 575° und einer Konzentration von ca. 44 Mol.-% $SrCl_2$. Auch die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei der Temperatur der Horizontalen $R_1R_2$ erreicht für diesen Punkt einen Maximalwert. Als erstes Ausscheidungsprodukt ist das Doppelsalz $2KCl . SrCl_2$ in den Dünnschliffen von E' bis r' zu beobachten. Im Schliff 46 mit 40 Mol.-% $SrCl_2$ tritt es in nadelförmigen Kristallen auf, zwischen denen sich das aus E und F bestehende Eutektikum streifig angeordnet hat. In derselben Grundmasse findet man in den

kristallisierten Schmelzen des Intervalls r'F' die Verbindung F als primär ausgeschiedene Kristallart. Während im Präparat 47 mit 45 Mol.-% $SrCl_2$ Wachstumsformen dieser Verbindung nur als Einsprenglinge im Eutektikum auftreten (Taf. III, 6), nehmen in 51 mit 65 Mol.-% $SrCl_2$ Kristalle dieses Doppelsalzes mit zumeist sechsseitigen Begrenzungen fast den ganzen Schliff ein.

Das durch die Verbindung F und Strontiumchlorid gebildete dritte Teilsystem F—A besteht nur aus dem einen Kurvenaste FA. Eine Kurve, die der beginnenden Kristallisation des Doppelsalzes entsprechen würde, konnte nicht beobachtet werden. In allen Schmelzen zwischen F' und A' scheidet sich Strontiumchlorid längs AF primär aus, und unter beständigem Sinken der Temperatur reichert sich die Schmelze so lange an Kaliumchlorid an, bis sie die Konzentration F' besitzt. Dann kristallisiert bei der Temperatur der Horizontalen $FF_1$ (638°) die Verbindung $KCl \cdot 2SrCl_2$. — Die gestrichelte Verlängerung von $R_1R_2$ über $R_2$ hinaus im Konzentrations-Temperatur-Diagramm Fig. 10 soll andeuten, daß in den Abkühlungskurven sich der der Temperatur 575° entsprechende Haltepunkt zuweilen noch angedeutet findet. Diese Erscheinung ist auf eine unvollkommene Einstellung des Gleichgewichts zurückzuführen. Sorgt man für ein hinreichend starkes Durchrühren der kristallisierenden Schmelze, so zeigen sich auf den Abkühlungskurven unterhalb 638° keine Unstetigkeiten mehr.

Da eine gleichzeitige Ausscheidung der Stoffe F und A nicht stattgefunden hat, fehlt in den Präparaten des Konzentrationsgebietes F'A' eine eutektische Struktur gänzlich. Im Schliff 53 mit 70 Mol.-% $SrCl_2$ (Taf. IV, 1) erkennt man einfachbrechendes Strontiumchlorid, das sich in scharf hervortretenden regulären Wachstumsformen primär ausgeschieden hat, in einer einheitlichen doppeltbrechenden Grundmasse. Zweiachsige Interferenzbilder mit negativem Charakter der Doppelbrechung, wie sie dem Doppelsalz $KCl \cdot 2SrCl_2$ eigen sind, treten bei der Beobachtung im konvergenten Lichte auf. Im Schliff 56 mit 90 Mol.-% $SrCl_2$ sieht man unregelmäßig begrenzte Kristalle von Strontiumchlorid nur von Rändern aus Doppelsalz F umgeben.

## Kaliumchlorid—Bariumchlorid.

(Tab. 10, Fig. 16; Taf. V, 4.)

Erstarrungstemperaturen von Mischungen aus Kaliumchlorid und Bariumchlorid finden sich in der bereits erwähnten Arbeit von W. Plato[1] verzeichnet. Die Bestimmungen wurden indessen vom reinen Kaliumchlorid ausgehend, nur bis zu einer Konzentration von 46 Mol.-% $BaCl_2$ ausgedehnt. In Übereinstimmung mit diesem Autor hat H. Gemsky[2] die Existenz des Doppelsalzes $2KCl . BaCl_2$ festgestellt. Um einen Vergleich mit dem System Kaliumchlorid—Strontiumchlorid ziehen zu können, ist Fig. 16 gezeichnet, in welche die von mir durch Abkühlungskurven bestimmten Kristallisationstemperaturen (Tab. 10) eingetragen sind.

Hieraus ergibt sich, daß neben den beiden Komponenten jenes Doppelsalz $2KCl . BaCl_2 = G$ mit echtem Schmelzpunkt bei 660° als kristallisierte Phase auftritt. Bei langsamer Abkühlung eines geschmolzenen Gemisches von $66\frac{2}{3}$ Mol.-% KCl + $33\frac{1}{3}$ Mol.-% $BaCl_2$ bildet es sich in nadelförmigen Kristallen, die zur Längserstreckung gerade auslöschen. Das Salz ist zweiachsig mit negativem Charakter der Doppelbrechung. Die optischen Achsen bilden einen kleinen Winkel miteinander. — Hieraus folgt, daß $2KCl . BaCl_2$ rhombische Kristallform besitzt und wahrscheinlich mit der entsprechenden Verbindung $2KCl . SrCl_2$ isomorph ist.

Durch die Temperatur-Ordinate G G′ wird das System in zwei Teildiagramme zerlegt:

$KCl - 2KCl . BaCl_2$ (C—G) und $2KCl . BaCl_2 - BaCl_2$ (G—B).

Der Kristallisationsverlauf im Teilsystem C—G entspricht vollkommen dem im analogen Teilsystem C—E der Fig. 15. Der eutektische Punkt q liegt bei 657° und einer Konzentration von ca. 25 Mol.-% $BaCl_2$. In Übereinstimmung mit dem Diagramm zeigt Schliff 57 mit 15 Mol.-% $BaCl_2$ Wachstumsformen des zuerst ausgeschiedenen Kaliumchlorids in einer streifig angeordneten eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und dem Doppelsalz G. Doch

[1] W. Plato, a. a. O. p. 36 u. 44.

[2] H. Gemsky, a. a. O. p. 523.

Tab. 10. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm: K Cl—Ba $Cl_2$.**

| No. | Gehalt an Ba $Cl_2$ | | Beginn der Kristallisation | Eutektische Kristallisation | | Umwandlung von Ba $Cl_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mol.-% | Gew.-% | | Temp. | Dauer | Temp. | Dauer |
| 38 | 0 | 0 | 775° | — | — | — | — |
| 57 | 15 | 33,02 | 708 | 656° | 150 Sek. | — | — |
| 58 | 25 | 48,21 | — | 657 | 250 | — | — |
| 59 | 33,33 | 58,28 | 660 | — | — | — | — |
| 60 | 40 | 65,06 | 653 | 646 | 120 | — | — |
| 61 | 55 | 77,35 | 721 | 646 | 160 | — | — |
| 62 | 70 | 86,70 | 805 | 645 | 110 | — | — |
| 63 | 98 | 99,27 | 933 | 638 | 20 | 923° | 20 Sek. |
| 9 | 100 | 100 | 955 | — | — | 922 | 80 |

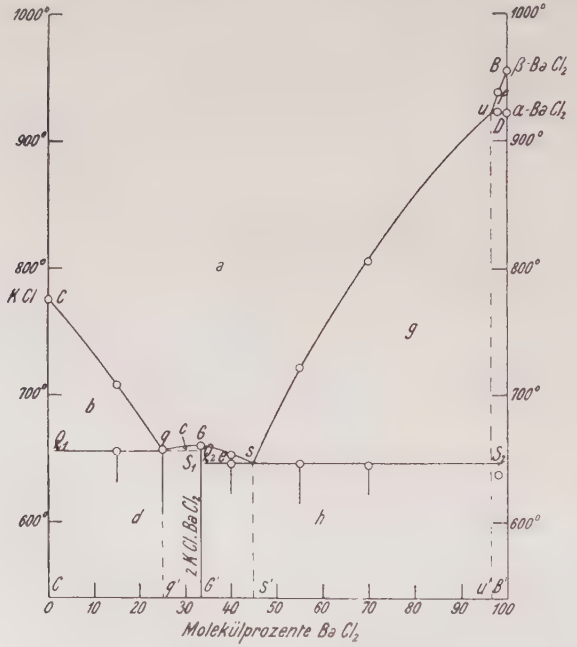



Fig. 16. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Kaliumchlorid—Bariumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
b = Gleichgewichtsgebiet von K Cl und Schmelzen a.
c, e = Gleichgewichtsgebiet von 2 K Cl . Ba $Cl_2$ und Schmelzen a.
d = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus K Cl und 2 K Cl . Ba $Cl_2$.
f = Gleichgewichtsgebiet von $\beta$-Ba $Cl_2$ und Schmelzen a.
g = Gleichgewichtsgebiet von $\alpha$-Ba $Cl_2$ und Schmelzen a.
h = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus 2 K Cl . Ba $Cl_2$ und $\alpha$-Ba $Cl_2$.

finden sich auch hier (vgl. p. 221) von den Aussagen des Diagramms abweichende Strukturen in den Dünnschliffen, vermutlich wieder eine Folge des geringen Konzentrationsunterschiedes zwischen q' und G' und der bei der eutektischen Kristallisation auftretenden Unterkühlungen. So sind in Präparat 58 (Taf. V, 4) mit 25 Mol.-% $BaCl_2$, also annähernd der Zusammensetzung des Eutektikums entsprechend, primär gebildete Skelette von Kaliumchlorid von rhombischem Doppelsalz $2KCl . BaCl_2$ umgeben; erst tertiär ist dann ein Eutektikum aus beiden Kristallarten entstanden.

Im Teilsystem G—B treffen sich die Kristallisationskurven des Doppelsalzes G und des Bariumchlorids im eutektischen Punkte s bei einer Konzentration von 45 Mol.-% $BaCl_2$ und der Temperatur 646°. Die Kurve suB zeigt einen Knick im Punkte u, dem Schnittpunkt mit der Horizontalen uD, die die Temperatur der Umwandlung des Bariumchlorids (922°) angibt. Im Schliff 60 mit 40 Mol.-% $BaCl_2$ sieht man stabförmige Kristalle des Doppelsalzes $2KCl . BaCl_2$ in einer feinfaserigen, stark doppeltbrechenden Grundmasse, die aus dem Doppelsalz G und Bariumchlorid besteht. In den Schmelzen von s' bis B' tritt Bariumchlorid als primäre Kristallart in demselben Eutektikum auf. —

In bezug auf die beiden isomorphen Doppelsalze, $2KCl . SrCl_2$ und $2KCl . BaCl_2$, die sich aus dem Schmelzfluß in dünnen, prismatischen Kristallen des rhombischen Systems bilden, stimmen somit die binären Systeme Kaliumchlorid—Strontiumchlorid und Kaliumchlorid—Bariumchlorid überein. Dagegen tritt im System Kaliumchlorid—Bariumchlorid eine dem Doppelsalz $KCl . 2SrCl_2$ entsprechende Verbindung nicht auf. — Es sollen daher zunächst allgemein die Kristallisationsvorgänge in einem ternären System A—B—C erörtert werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß in C—A eine Verbindung $C_xA_y = E$ auftritt und in C—B eine entsprechende Verbindung $C_xB_y = G$, die mit der ersteren isomorph ist.

## V. Über den Kristallisationsverlauf in einem ternären System A—B—C, in dem zwei analog zusammengesetzte und isomorphe binäre Verbindungen $C_xA_y = E$ und $C_xB_y = G$ auftreten.

Stellt das gleichseitige Dreieck A′B′C′ (Fig. 17—20) die Projektion der Raumfigur eines ternären Systems A—B—C mit zwei analog zusammengesetzten binären Verbindungen E und G dar, so kommen diese in die Punkte E′ und G′ auf den Seiten C′A′ und C′B′ zu liegen. Die Verbindungsgerade E′G′ ist eine zur Dreiecksseite A′B′ Parallele, wenn die Konzentrationen nach Molekülprozenten eingetragen sind. Im allgemeinen entspricht dann die Kristallisation in den Schmelzen, deren Zusammensetzung durch Punkte auf E′G′ gegeben ist, der in einem binären System, und zwar wird bei Vorhandensein von Isomorphie zwischen E und G sich häufig der Fall ergeben, daß die beiden Doppelsalze eine ununterbrochene Mischungsreihe bilden. Nur dieser Fall soll im folgenden betrachtet werden.

Ein Dreistoffsystem dieser Art bespricht A. v. Vegesack[1] im allgemeinen Teile einer Arbeit „Über die ternären Legierungen von Blei, Magnesium und Zinn“. Er geht jedoch dabei von der Voraussetzung aus, daß im binären Randsysteme A—B ein eutektischer Punkt t auftritt.

Die Fig. 17 stellt das von ihm konstruierte Konzentrationsdiagramm schematisch dar. Das gleichseitige Dreieck A′B′C′ wird durch E′G′ in zwei Gebiete geteilt: das Teildreieck C′E′G′ und das Trapez A′B′G′E′. Mit dem ersteren entsteht ein selbständiges Dreistoffsystem C—E—G, in dem E und G in allen Konzentrationsverhältnissen Mischkristalle bilden, in deren Bestand C nicht eintritt. Es existiert eine eutektische Kurve pq (vgl. p. 188) als Schnittlinie der Sättigungsflächen $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{R}$ der Komponente C und der Mischkristalle EG. In das Konzentrationsgebiet des Trapezes A′B′G′E′ projizieren sich drei Flächen der primären Kristallisation ($\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{R}$), die den drei möglichen Kristallarten — Komponente A,

[1] A. v. Vegesack, Zeitschr. f. anorg. Chem. **54**. 367. 1907.

Komponente B und Mischkristalle EG — zuzuordnen sind. Sie schneiden sich in den Kurven ri, si und ti, auf denen je zwei kristallisierte Phasen mit der Schmelze im Gleichgewicht sind. Im Punkte i, in dem diese Grenzkurven zusammentreffen, verläuft die Reaktion:

I: Mischkrist. E G + Krist. A + Krist. B $\rightleftarrows$ Lösung i
oder II: Mischkrist. E G + Krist. A $\rightleftarrows$ Krist. B + Lösung i
oder III: Mischkrist. E G + Krist. B $\rightleftarrows$ Krist. A + Lösung i.

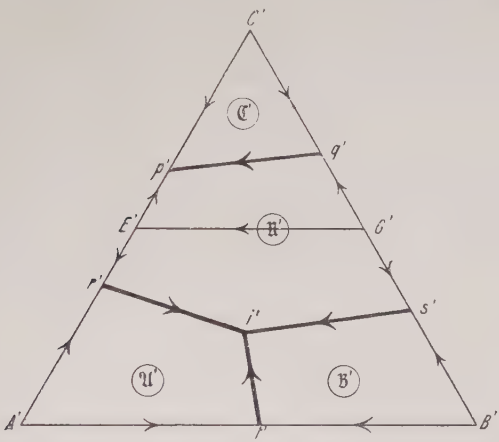



Fig. 17. Projektion des Raumdiagramms eines ternären Systems A—B—C mit zwei analog zusammengesetzten und isomorphen binären Verbindungen $C_xA_y = E$ und $C_xB_y = G$ mit kongruentem Schmelzpunkt.
(Nach A. v. Vegesack.)

$\mathfrak{C}' = C'\,p'\,q'$ = Projektion der Kristallisationsfläche $\mathfrak{C}$ der Komponente C.
$\mathfrak{N}' = p'\,q'\,s'\,i'\,r'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{N}$ der Mischkristalle E G.
$\mathfrak{A}' = A'\,r'\,i'\,t'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{A}$ der Komponente A.
$\mathfrak{B}' = B'\,s'\,i'\,t'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{B}$ der Komponente B.

Entspricht das invariante Gleichgewicht im Punkte i der Gleichung I, so ist er ein eutektischer Punkt. Diesen Fall veranschaulicht der in Fig. 17 dargestellte Typus. Zu den Gleichungen II und III gehört ein Umsetzungspunkt.

Während A. v. Vegesack im System A—B eutektische Kristallisation, im System E—G dagegen die Bildung einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen zur Voraussetzung macht, läßt eine Abhängigkeit der isomorphen Doppelsalze E und G von ihren „isomorphen Komponenten“ A und B ein über-

einstimmendes Verhalten bei der Erstarrung ihrer binären Mischungen erwarten. Man erhält dann[1] ein Dreistoffsystem A—B—C, in dem die Komponenten A und B und die in den Systemen C—A und C—B auftretenden analog zusammengesetzten und isomorphen Verbindungen $C_xA_y = E$ und $C_xB_y = G$ im kristallisierten Zustande in allen Konzentrationsverhältnissen mischbar sind.

In der folgenden Betrachtung der Kristallisationsvorgänge sollen drei Fälle (Fig. 18—20) unterschieden werden, je nachdem beide Verbindungen einen kongruenten oder beide einen inkongruenten Schmelzpunkt haben, oder die Verbindung E einen kongruenten und die Verbindung G einen inkongruenten Schmelzpunkt besitzt. Von einer weiteren Einteilung auf Grund der Gestalt der Kristallisationskurven in den Systemen A—B und E—G (Auftreten eines Maximums oder Minimums) oder des Charakters der Grenzkurven (Auftreten eines Maximums oder Minimums) soll abgesehen werden, da alle besonderen Fälle sich leicht aus den aufgeführten drei Typen ableiten lassen. Für alle drei Fälle wurde weiterhin angenommen, daß die Komponente B eine höhere Schmelztemperatur habe als A, die Verbindung G eine höhere als E, und daß die Mischkristalle aus A und B und jene aus E und G bei Temperaturen schmelzen, die zwischen denen ihrer Komponenten liegen. Dementsprechend wurde auch die Temperatur des eutektischen Punktes q höher gewählt als die von p, die vom Punkte s oder v höher als die von r oder u. Es gelte auch hier die Voraussetzung (p. 190), daß stets vollständiges Gleichgewicht zwischen den ausgeschiedenen Mischkristallen und der Schmelze herrschen möge.

### 1. Die analog zusammengesetzten binären Verbindungen $C_xA_y = E$ und $C_xB_y = G$ besitzen einen kongruenten Schmelzpunkt. (Fig. 18.)

Das Konzentrations-Temperatur-Diagramm des binären Systems C—A mit der kongruent schmelzenden Verbindung $C_xA_y = E$ zeigt im Punkte E ein Maximum der

[1] Ein Hinweis auf die Möglichkeit beider Fälle findet sich bei G. Bruni, Rend. Acc. Lincei. 9. (2.) 232. 1900.

Kristallisationskurve pEr, die in den eutektischen Punkten p und r die Kristallisationskurven der Komponenten C und A schneidet. Die Gleichgewichtskurve des Systems C—B mit der analog zusammengesetzten Verbindung $C_xB_y = G$ weist in entsprechender Weise in G ein Temperatur-Maximum auf und die Punkte q und s, in denen G mit der Komponente C oder B eutektisch kristallisiert. Die binären Systeme aus A und B sowie aus den Verbindungen E und G weisen keine ausgezeichneten Konzentrationen auf.

In der Raumfigur treten drei Flächen auf, die das Gleichgewicht je einer der möglichen Kristallarten — Komponente C, Mischkristalle AB und Mischkristalle EG — mit der flüssigen Schmelze angeben. Von dem Schmelzpunkt der Komponente C aus und den Kurven Cp und Cq als äußeren Grenzen erstreckt sich die Sättigungsfläche $\mathfrak{C}$ dieses Stoffes in der Richtung sinkender Temperaturen. Die Fläche $\mathfrak{M}$, welche das Gleichgewicht der Mischkristalle AB mit den homogenen flüssigen Mischungen bezeichnet, senkt sich von der binären Erstarrungskurve AB aus nach dem Innern zu und wird von den Kurvenästen Ar und Bs begrenzt. Weiterhin sind die Kurven pEr und qGs der binären Systeme bestimmend für den Verlauf der Sättigungsfläche $\mathfrak{N}$ der Mischkristalle EG. Sie fällt von der durch die Gleichgewichtskurve des Systems E—G gebildeten Rückenlinie nach beiden Seiten hin ab und schneidet die Flächen $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{M}$ in den eutektischen Kurven pq und rs, durch die Schmelzen bestimmt werden, die mit je zwei Kristallarten koexistieren können.

In der Projektion auf die Konzentrationsebene A'B'C' (Fig. 18) entspricht dann dem Teildreieck C'E'G' mit der Grenzkurve p'q' ein selbständiges Dreistoffsystem aus den Komponenten C, E und G. Da E und G eine kontinuierliche Mischungsreihe bilden, während Mischungen aus C und E sowie aus C und G aus dem Schmelzfluß eutektisch erstarren, gehört es zu dem in der Einleitung (p. 188) erörterten Typus B der ternären Systeme. Der Verlauf der Kristallisation ist in Fig. 18 durch Einzeichnung der Erstarrungswege einiger Schmelzen kenntlich gemacht. Die Kristallisation von Schmelzen auf der Geraden E'G', die also

dem durch den Vertikalschnitt EE'G'G dargestellten binären System angehören, erfolgt wie im System aus A und B nach dem Erstarrungstypus I der Klassifikation von Roozeboom.

Die Kurve r's' ist die Projektion der eutektischen Kurve rs. Sie teilt das Trapez A'B'G'E' in zwei Felder: Schmelzen des Gebietes A'B's'r' scheiden Mischkristalle der Reihe AB, Schmelzen des Gebietes E'G's'r' Mischkristalle der Reihe

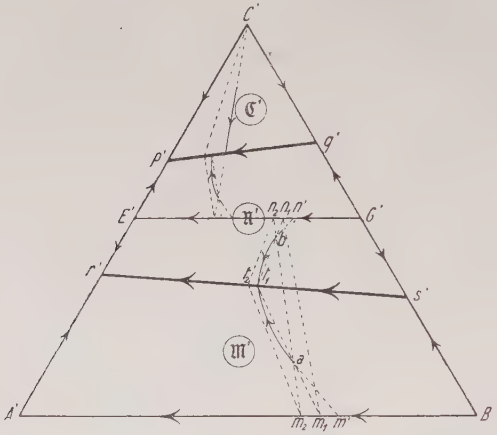



Fig. 18. Der Kristallisationsverlauf in einem ternären System A—B—C mit zwei analog zusammengesetzten, kongruent schmelzenden binären Verbindungen $C_xA_y$ = E und $C_xB_y$ = G, die wie die reinen Stoffe A und B im kristallisierten Zustande in allen Konzentrationsverhältnissen mischbar sind.

$\mathfrak{C}' = C'p'q'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{C}$ der Komponente C.
$\mathfrak{N}' = p'q's'r'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{N}$ der Mischkristalle EG.
$\mathfrak{M}' = A'B's'r'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{M}$ der Mischkristalle AB.

EG primär aus, während Schmelzen, deren Konzentrationen durch Punkte auf p'q' gegeben sind, beide kristallisierte Phasen zugleich enthalten können.

Die Kristallisation einer Schmelze a des Gebietes A'B's'r' beginnt mit der Ausscheidung eines Mischkristalles m' der Reihe AB. Da dieser reicher an B ist, als dem Verhältnis der Komponenten A und B in der Ausgangskonzentration entspricht, und sich erst beim Sinken der Temperatur an A anreichert, wird der Weg, den der Phasenpunkt in der Projektion durchläuft, eine zur Seite B'C'

konkave Kurve bilden. Trifft er in $t_1$ auf die Kurve r's', so gibt dieser Punkt an, daß die ursprüngliche Schmelze sich in Mischkristalle der Zusammensetzung $m_1$ und eine flüssige Phase $t_1$ gespalten hat. Da mit der letzteren zugleich ein Mischkristall $n_1$ der Reihe EG koexistiert, wird sich bei weiterer Abkühlung der Phasenpunkt unter Abscheidung beider Arten von Mischkristallen (AB und EG) längs der Kurve r's', dem Abfall der Temperatur folgend, bewegen, während gleichzeitig die Mischkristalle sich durch Reaktion mit der Schmelze ins Gleichgewicht setzen. Ist der Phasenpunkt in $t_2$ angelangt und werden durch das Dreiphasendreieck $m_2 n_2 t_2$ die zugehörigen Mischkristalle $m_2$ und $n_2$ gekennzeichnet, so ist die Schmelze vollständig zu einem Konglomerat dieser beiden kristallisiert, da dann die Seite $m_2 n_2$ durch den Systempunkt a geht, die Mischung a also aus $m_2$ und $n_2$ dargestellt werden kann.

Liegt die Konzentration einer Schmelze b im Gebiete E'G's'r', so kristallisiert zuerst ein Mischkristall EG. dessen Zusammensetzung zu n' angenommen wurde. Der Erstarrungsweg, den die Schmelze mit sinkender Temperatur von b aus durchläuft, ist wieder eine zur Dreiecksseite B'C' konkav gekrümmte Kurve. Sie erreicht, wie die von a ausgehende Bahn die Kurve r's' im Punkte $t_1$, da der Ausgangspunkt b auf der Geraden $t_1 n_1$ gewählt wurde. Während sich der Phasenpunkt dann auf r's' bewegt, kristallisieren Mischkristalle EG und AB gleichzeitig. Da Punkt b auch auf der Seite $m_2 n_2$ des Dreiphasendreiecks $m_2 n_2 t_2$ liegt, so ist für diese Konzentration der Endpunkt der Erstarrung ebenfalls in $t_2$ gegeben.

Die Kristallisationsvorgänge im Trapez A'B'G'E' lassen sich mit den bei einem reziproken Salzpaare auftretenden Erscheinungen vergleichen. Sie entsprechen einem reziproken Salzpaar M'R' -M''R'', M'R'' M''R', in dessen Schmelzen nur zwei Arten isomorpher Mischungen, die entweder von den Paaren mit gleichem positiven oder von jenen mit gleichem negativen Ion gebildet werden, auftreten können. Einen Typus dieser Art hat E. Jänecke[1] in

[1] E. Jänecke, Zeitschr. f. phys. Chem. **64**. 305 u. 343. 1908.

seiner Arbeit über „Reziproke Salzpaare“ auch abgeleitet und durch die Untersuchung der Erstarrungsvorgänge in dem System $(Na_2, K_2)$—$(Cl_2, SO_4)$ auch ein Beispiel dafür erbracht.

### 2. Die analog zusammengesetzten binären Verbindungen $C_xA_y = E$ und $C_xB_y = G$ besitzen einen inkongruenten Schmelzpunkt. (Fig. 19.)

Treten in dem Dreistoffsystem A—B—C zwei unter Spaltung schmelzende binäre Verbindungen auf, so sind zwei Möglichkeiten zu unterscheiden. Erstens können die Verbindungen E und G sich beim Schmelzen in Kristalle C und eine flüssige Phase spalten. Dann lauten die Gleichungen, die diesen reversiblen Vorgang in den Umsetzungspunkten der Systeme C—A und C—B angeben:

$$\text{Krist. } C_xA_y \rightleftharpoons \text{Krist. C + Lösung (C, A)},$$
$$\text{Krist. } C_xB_y \rightleftharpoons \text{Krist. C + Lösung (C, B)}.$$

Zweitens ist es möglich, daß die Komponente A bezw. B die beim Schmelzen sich ausscheidende Kristallart ist. Die Reaktion bei der Spaltungstemperatur verläuft dann:

$$\text{Krist. } C_xA_y \rightleftharpoons \text{Krist. A + Lösung (C, A)},$$
$$\text{Krist. } C_xB_y \rightleftharpoons \text{Krist. B + Lösung (C, B)}.$$

Trifft das erste Paar der Gleichungen zu, so ragen in den binären Systemen die Kristallisationskurven der Komponente C über die die Verbindungen darstellenden Punkte E und G hinüber und schneiden die Kurven Er und Gs in Punkten u und v. Dementsprechend reicht in der Raumfigur die Sättigungsfläche $\mathfrak{C}$ der Komponente C über die Rückenlinie EG (Fall 1) hinüber und trifft die Fläche $\mathfrak{N}$ der primären Kristallisation von Mischkristallen aus E und G in einer von u nach v verlaufenden Umsetzungskurve. Das zugehörige Konzentrationsdiagramm erhält man aus Fig. 18 dadurch, daß die Kurve p′q′ über E′G′ in das Gebiet E′G′s′r′ rückt.

In ähnlicher Weise kann man sich ein ternäres System der zweiten Art dadurch entstanden denken, daß die im Fall 1 auftretende Rückenlinie EG von der Sättigungsfläche $\mathfrak{M}$ der Mischkristalle AB vollständig überdeckt wird. Diese bildet dann mit der Fläche $\mathfrak{N}$ eine

Schnittlinie u v, auf welcher Umsetzung der primär ausgeschiedenen Mischkristalle A B mit der Schmelze zu Mischkristallen der Reihe E G stattfindet. Da ein Typus der ersten Art sich leicht aus dem allgemeineren zweiten ableiten läßt, soll nur der letztere näher erörtert werden.

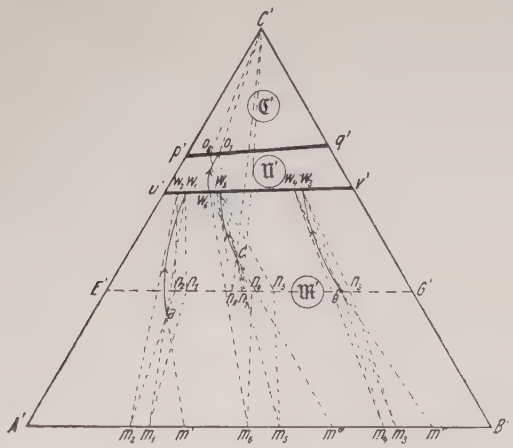


Fig. 19. Der Kristallisationsverlauf in einem ternären System A—B—C mit zwei analog zusammengesetzten, inkongruent schmelzenden binären Verbindungen $C_xA_y = E$ und $C_xB_y = G$, die wie die reinen Stoffe A und B im kristallisierten Zustande in allen Konzentrationsverhältnissen mischbar sind.

$\mathfrak{C}' = C'p'q'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{C}$ der Komponente C.
$\mathfrak{N}' = p'q'v'u'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{N}$ der Mischkristalle E G.
$\mathfrak{M}' = A'B'v'u'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{M}$ der Mischkristalle A B.

Das Konzentrationsdreieck A′B′C′ (Fig. 19) zeigt, daß im Teildreieck C′E′G′ außer der Kurve p′q′ als Projektion der eutektischen Kurve p q auch die Kurve u′v′ liegt, die das Gebiet C′u′v′ abteilt. Schmelzen, deren Konzentrationen in diesem Gebiete liegen, scheiden als erstes Produkt Kristalle C (Feld C′p′q′) oder Mischkristalle EG (Feld p′q′v′u′) aus und sind, nachdem die zweite Kristallart hinzugekommen ist, in Punkten auf p′q′ vollständig erstarrt (vgl. p. 229). Aus Schmelzen, deren Konzentrationen durch Punkte des Gebietes A′B′v′u′ angegeben werden, kristalli-

sieren als erstes Produkt Mischkristalle AB. Sie lassen sich in zwei Gruppen einteilen, und zwar solche, bei denen die Kristallisation in einem Punkte auf der Umsetzungslinie uv ihren Abschluß erreicht (Feld A'B'G'E'), und solche, bei denen die Umsetzungskurve uv überschritten wird, und die erst auf der eutektischen Kurve pq vollständig kristallisiert sind (Gebiet E'G'v'u').

Die Kristallisationsbahn der Schmelze a im Felde A'B'G'E' wird in der Projektion durch die Kurve a $w_1$ angegeben, während die Zusammensetzung der Mischkristalle AB, die mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht sind, auf der Strecke $m'm_1$ abgelesen werden kann, wenn man den jeweiligen Phasenpunkt mit dem Systempunkt b durch eine Gerade verbindet und diese bis zum Schnitt mit der Seite A'B' des Dreiecks verlängert. In $w_1$ ist die Kurve u'v' erreicht, längs welcher Umsetzung der primär kristallisierten Mischkristalle zu Mischkristallen der Reihe EG erfolgt. Das Dreiphasendreieck $m_1 n_1 w_1$ gibt an, daß sich der Mischkristall $m_1$ mit der Schmelze $w_1$ zu einem Mischkristall der Zusammensetzung $n_1$ umsetzt. Da $m_1$ reicher an B ist als dem Verhältnis A zu B in der Schmelze entspricht, ist auch $n_1$ reicher an G als dem Verhältnis E zu G in der Schmelze entspricht. Diese reichert sich daher an Stoff E an und durchläuft bei weiterer Abkühlung u'v' in Richtung nach u' hin. Die Umsetzung vollzieht sich also innerhalb eines Temperaturintervalls. Die Zusammensetzung der Mischkristalle und der zugehörigen Lösung kommt durch die jeweilige Lage des Dreiphasendreiecks, das sich nach A'E'u' hin bewegt, zum Ausdruck. Im Punkte $w_2$ ist der letzte Rest der Schmelze verbraucht: das resultierende Produkt besteht aus einem Konglomerat von Mischkristallen der Zusammensetzung $m_2$ und Mischkristallen $n_2$.

Dasselbe Verhalten zeigt eine Schmelze, deren Zusammensetzung durch einen Punkt b auf der Geraden E'G' gegeben ist. Bis zum Auftreffen des Phasenpunktes auf die Umsetzungskurve bezeichnet die Kurve b $w_3$ die Kristallisationsbahn der Schmelze, die Strecke $m''m_3$ den Erstarrungsweg, den die Mischkristalle AB durchlaufen. In $w_3$ beginnt die Umsetzung zu Mischkristallen der Reihe EG,

deren weiterer Verlauf durch die Verschiebung des Dreiphasendreiecks $m_3 n_3 w_3$ nach A'E'u' hin dargestellt wird. Daraus ergibt sich, daß das Ende der Umsetzung und der Erstarrung überhaupt in $w_4$ erreicht ist. Die Mischkristalle der Reihe AB sind hier vollständig zur Bildung der Mischkristalle EG verbraucht, und die Zusammensetzung der letzteren entspricht jetzt der Konzentration des Punktes b.

In den Schmelzen des Feldes E'G'v'u' beginnt die Kristallisation ebenfalls mit der Ausscheidung von Mischkristallen AB. Die Kristallisationsbahn der Schmelze c trifft in der Projektion in $w_5$ auf die Kurve u'v'; hier besteht ein Mischkristall der Zusammensetzung $m_5$ neben der flüssigen Phase $w_5$. Die jetzt beginnende Umsetzung ist beendet, wenn die Zusammensetzung der Schmelze durch den Punkt $w_6$ angegeben wird, da dann die Seite $w_6 n_6$ des Dreiphasendreiecks $m_6 n_6 w_6$ durch c geht. Die primär ausgeschiedenen Mischkristalle der Reihe AB sind in diesem Augenblicke vollständig zur Bildung von Mischkristallen der Reihe EG verbraucht; die ursprüngliche Schmelze hat sich im Mischkristalle $n_6$ und Schmelze $w_6$ gespalten. Da dadurch nach der Phasenregel die Anzahl der Freiheitsgrade, die während der Umsetzung längs uv eins betrug, auf zwei gestiegen ist, wird sich der Phasenpunkt nunmehr unter alleiniger Ausscheidung von Mischkristallen EG auf der Fläche $\mathfrak{R}$ bewegen. Die Kurve $w_6 o_7$, die wie $c w_5$ konkav gegen die Seite B'C' des Konzentrationsdreiecks ist, gibt in der Projektion die Kristallisationsbahn der Schmelze, die Strecke $n_6 n_7$ die Zusammensetzung der zugehörigen Mischkristalle an. Von $o_7$ ab durchläuft die Schmelze die eutektische Kurve pq, nachdem als zweiter Bodenkörper die Komponente C hinzugetreten ist. Die Kristallisation ist nach den Aussagen des Dreiphasendreiecks $C' n_8 o_8$ in $o_8$ beendet, wenn die Mischkristalle der Reihe EG die Zusammensetzung $n_8$ angenommen haben. —

Beispiele für diesen Typus liefern die ternären Systeme aus zwei Salzen A und B und Wasser, in denen je zwei isomorphe Hydrate $A + xH_2O$, $B + xH_2O$ und $A + yH_2O$, $B + yH_2O$ auftreten, falls die analog zusammengesetzten untereinander in allen Verhältnissen mischbar sind.

Bezüglich der hierbei auftretenden Gleichgewichte sei auf die Untersuchungen von R. Hollmann[1], R. Sahmen[2] und G. Bruni u. W. Meyerhoffer[3] verwiesen.

**3. Von den beiden analog zusammengesetzten binären Verbindungen besitzt $C_xA_y = E$ einen kongruenten, $C_xB_y = G$ einen inkongruenten Schmelzpunkt.** (Fig. 20.)

Hat die Verbindung E einen kongruenten, G dagegen einen inkongruenten Schmelzpunkt, so stimmt das binäre System C—A mit dem entsprechenden des Falles 1 überein, dessen Kristallisationskurve zwei eutektische Punkte p und r und zwischen ihnen ein die Verbindung E darstellendes Maximum der Temperatur aufweist. Das System C—B kann aus Fall 2 übernommen werden, wo auf der Kristallisationskurve nur ein eutektischer Punkt q auftritt und ein Punkt v, bei dem sich die primär kristallisierte Komponente B mit der flüssigen Schmelze unter Bildung der Verbindung G umsetzt. Auch hier soll der spezielle Fall, daß die Verbindung G im Konzentrations-Temperatur-Diagramm auf der C-reichen Seite liegt und durch die Schmelzkurve der Komponente C verdeckt wird, nicht näher erörtert werden (vgl. Fall 2 p. 232).

In der Raumfigur senkt sich die Sättigungsfläche $\mathfrak{M}$ der Mischkristalle AB von der Kristallisationskurve des Systems A—B aus nach dem Innern zu und wird von den Kurven Ar und Bv außen begrenzt. Ihr Schnitt mit der Fläche $\mathfrak{N}$ der primären Kristallisation von Mischkristallen der Reihe EG wird durch die vom eutektischen Punkte r des Systems C—A zum Umsetzungspunkte v des Systems C—B verlaufende Kurve bezeichnet, die der Voraussetzung (p. 228) gemäß weder Temperaturmaximum noch -minimum zeigt. Daraus ergibt sich, daß die Rückenlinie, die im Falle zweier analoger kongruent schmelzender binärer Verbindungen sich von E bis G erstreckte (Fall 1), hier nur bis zu einem Punkte w reicht, in dem der

[1] R. Hollmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**. 561, 577. 1902; **42**. 597. 1903; **50**. 567. 1905; **54**. 98. 1906.

[2] R. Sahmen, Zeitschr. f. phys. Chem. **54**. 111. 1906.

[3] G. Bruni und W. Meyerhoffer, Rend. Acc. Lincei. (5.) **11**. 1. 185. 1902.

Schnitt E E' G' G von der Kurve r v getroffen wird. Da das invariante Gleichgewicht im Punkte r einer eutektischen Kristallisation der Stoffe A und E entspricht, muß die von r ausgehende Kurve ihrem Charakter nach eine eutektische sein. Andererseits bedingt die Art des invarianten Gleichgewichts im Punkte v, wo die Bildung der Verbindung G unter Umsetzung von B mit der Lösung v stattfindet, daß in v eine Umsetzungskurve entspringt. Die Sättigungskurve r v zeigt somit die Eigentümlichkeit, daß im

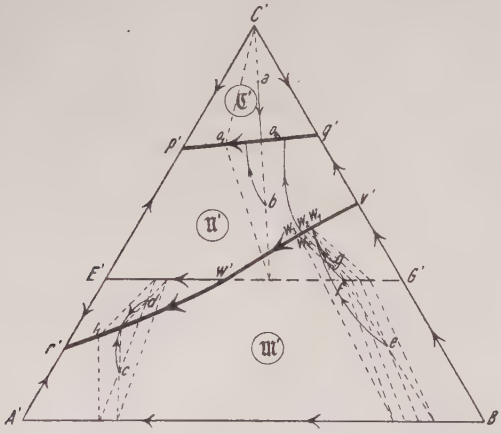



Fig. 20. Der Kristallisationsverlauf in einem ternären System A—B—C, in dem zwei analog zusammengesetzte binäre Verbindungen auftreten, $C_xA_y$ = E mit kongruentem und $C_xB_y$ = G mit inkongruentem Schmelzpunkt, die wie die reinen Stoffe A und B im kristallisierten Zustande in allen Konzentrationsverhältnissen mischbar sind.

$\mathfrak{C}'$ = C' p' q' = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{C}$ der Komponente C.
$\mathfrak{N}'$ = p' q' v' w' r' = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{N}$ der Mischkristalle E G.
$\mathfrak{M}'$ = A' B' v' w' r' = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{M}$ der Mischkristalle A B.

ternären System eine eutektische Kurve in eine Umsetzungskurve übergeht. — Die eutektische Kurve p q ist wie in den beiden ersten Fällen als Schnittlinie der Flächen $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{N}$ gegeben.

Projiziert man die Flächen und Kurven auf die Konzentrationsebene (Fig. 20), so wird das gleichseitige Dreieck A'B'C' in die drei Felder C'p'q', p'q'v'r' und A'B'v'r' geteilt, aus deren Schmelzen die Komponente C, Mischkristalle E G und Mischkristalle A B als erstes Ausscheidungsprodukt

auftreten. Die Kurve r'v' überschreitet in w' die Gerade E'G', so daß die Felder p'q'v'r' und A'B'v'r' in je zwei weitere Gebiete zerfallen.

Während bei Fall 1 das Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes EE'G'G (vgl. p. 230) seiner ganzen Ausdehnung nach dem eines binären Systems gleichzusetzen war, trifft dies im vorliegenden Falle nur für den Teil von EE' bis ww' zu. Nur Schmelzen, deren Konzentrationen in der Projektion durch Punkte zwischen E' und w' gegeben sind, erstarren sofort zu einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen.

Die Kristallisation der Schmelzen a und b aus den Gebieten C'p'q' und p'q'v'w'E' entspricht wieder dem Erstarrungsverlauf in einem Dreistoffsystem des Typus B (vgl. Einleitung p. 188). Nachdem sich zuerst die Komponente C oder Mischkristalle der Reihe EG auf der Fläche $\mathfrak{C}$ oder $\mathfrak{R}$ allein ausgeschieden haben, kristallisieren beide feste Phasen auf der eutektischen Kurve pq gleichzeitig. Im Punkte $o_1$ auf dieser Kurve ist für beide Schmelzen die Kristallisation beendet.

Die Kristallisationsbahnen der Schmelzen c und d, die nach der primären Kristallisation der Mischkristalle AB oder EG auf den Teil der Kurve rv mit eutektischem Charakter (rw) gelangen, stimmen mit jenen der Schmelzen a und b im Gebiete des Trapezes A'B'G'E', die bei Fall 1 erörtert wurden, überein (vgl. p. 230 und Fig. 18). Durch die Lage des zu $t_1$ gehörigen Dreiphasendreiecks, dessen dritte Seite sowohl durch c als auch durch d geht, ist für beide der Endpunkt und das resultierende Produkt der Erstarrung bestimmt.

Andererseits verhalten sich die Schmelzen e, f und g wie die unter Fall 2 besprochenen Schmelzen der Systempunkte a, b und c (vgl. p. 234 und Fig. 19). Das erste Ausscheidungsprodukt bilden Mischkristalle AB. Die Kristallisationsbahnen treffen in $w_1$ auf den Teil der Kurve rv, der Umsetzungskurve ist (wv). Für Schmelze e ist die Kristallisation in $w_2$ beendet, nachdem die flüssige Phase zur Umsetzung der Mischkristalle AB in Mischkristalle EG verbraucht ist. Die Schmelze f auf der Ge-

raden E'G' ist in $w_3$, wenn die Mischkristalle AB als feste Phase verschwunden sind, vollständig erstarrt und besteht dann nur aus Mischkristallen der Konzentration f. In derselben Weise verhält sich die Schmelze g aus dem Gebiete G'v'w' bis zum Punkte $w_4$. Im Gegensatz zu Schmelze f ist jedoch hier die flüssige Phase noch nicht vollständig aufgezehrt. Der Phasenpunkt bewegt sich daher von $w_4$ aus unter Ausscheidung von Mischkristallen EG auf der Fläche $\mathfrak{R}$, bis er auf die eutektische Kurve pq trifft, wo die Komponente C als zweiter Bodenkörper hinzukommt. In einem Punkte $o_4$ findet dann erst die Kristallisation ihren Abschluß. Man erkennt daraus, daß die Kurve rv, soweit sie Umsetzungslinie (wv) ist, von den Kristallisationsbahnen überschritten werden kann, während dieses für den Teil, in dem sie eutektische Kurve (rw) ist, nicht zutrifft.

---

## VI. Das ternäre System Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Kaliumchlorid.

(Tab. 11—19, Fig. 21—33; Taf. IV, 2—6, V, 5 u. 6).

Zur Darstellung der ternären Konzentrationen aus Strontiumchlorid, Bariumchlorid und Kaliumchlorid dient das gleichseitige Dreieck A'B'C' (Fig. 31), dessen Ecken die drei Komponenten repräsentieren. In die Seite A'B' projiziert sich die kontinuierliche Erstarrungskurve AB der Mischungen aus Strontiumchlorid und Bariumchlorid. Durch C'A' und C'B' werden die binären Systeme Kaliumchlorid—Strontiumchlorid und Kaliumchlorid Bariumchlorid wiedergegeben mit den Doppelsalzen $2KCl.SrCl_2$, $KCl.2SrCl_2$ und $2KCl.BaCl_2$, die in die Punkte E', F' und G' zu liegen kommen.

Von besonderem Interesse erscheinen zunächst die beiden analog zusammengesetzten und isomorphen Verbindungen E und G mit echtem Schmelzpunkt. Da ihre „isomorphen Komponenten", Strontiumchlorid und Bariumchlorid, zu einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen erstarren, so war zu erwarten (vgl. p. 228), daß

auch die beiden Doppelsalze, $2KCl \cdot SrCl_2$ und $2KCl \cdot BaCl_2$, im kristallisierten Zustande in allen Konzentrationsverhältnissen mischbar sein würden.

## Schnitt I (Tab. 11, Fig. 21).

Tab. 11. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm.**

| No. | Mol.-% | | | Gew.-% | | | Beginn der Kristallisation | Ende der Kristallisation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | KCl | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | KCl | | |
| 44 | 33,33 | 0 | 66,66 | 51,53 | 0 | 48,47 | 597° | — |
| 64 | 31,33 | 2 | 66,66 | 47,98 | 4,02 | 48,00 | 599 | — |
| 65 | 25 | 8,33 | 66,66 | 37,15 | 16,27 | 46,58 | 608 | ca. 600° |
| 66 | 16,66 | 16,66 | 66,66 | 23,84 | 31,32 | 44,84 | 624 | „ 610 |
| 67 | 8,33 | 25 | 66,66 | 11,49 | 45,28 | 43,23 | 640 | „ 632 |
| 59 | 0 | 33,33 | 66,66 | 0 | 58,28 | 41,72 | 660 | — |

Die Abkühlungskurven von Schmelzen, deren Konzentrationen auf der Geraden E'G' (Fig. 31) liegen, bestätigen in der Tat diese Vermutung. Aus ihren Daten ergibt sich ein Konzentrations-Temperatur-Diagramm mit einer kontinuierlich von E nach G verlaufenden Gleichgewichtskurve, die den Beginn der Kristallisation bezeichnet. Die gestrichelt eingetragene Kurve EG gibt das Ende der Erstarrung an, das durch Aufnahme von Erhitzungskurven näherungsweise ermittelt wurde. Die Schmelzen des Schnittes I liefern somit ein einfaches binäres System aus den Doppelsalzen $2KCl \cdot SrCl_2$ und $2KCl \cdot BaCl_2$ und erstarren zu Mischkristallen, deren Schmelzpunkte zwischen denen der beiden Komponenten liegen. Im folgenden seien diese Mischkristalle $2KCl \cdot (Sr, Ba)Cl_2$ kurz mit $\gamma$ bezeichnet.

Die Dünnschliffe der kristallisierten Schmelzen von E' bis G' bestätigen die vollständige Mischbarkeit im festen Zustande. Sie sind einheitlich und lassen nadelförmige Kristalle des rhombischen Systems erkennen, die teils längs, teils quer zur Schliffebene liegen. In ihrem optischen Verhalten stimmen die Kristalle vollkommen mit den beiden Komponenten überein.

Aus diesem Ergebnis folgt, daß die Gerade E'G' (Schnitt I) von dem Dreieck A'B'C' ein Teildreieck C'E'G' (vgl. p. 229) abtrennt, das als selbständiges Dreistoffsystem aus den Komponenten KCl, $2KCl.SrCl_2$ und $2KCl.BaCl_2$ aufzufassen ist. In ihm bilden die Doppelsalze E und G eine kontinuierliche Mischungsreihe $\gamma$, während Mischungen aus C und E wie Mischungen aus C und G

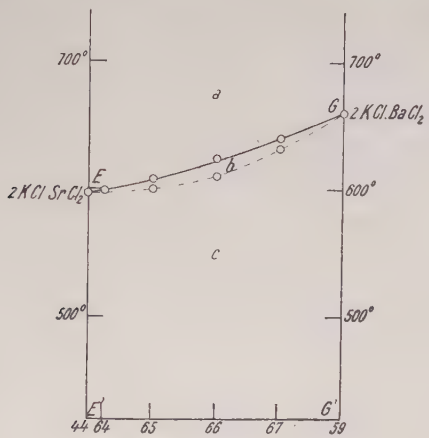



Fig. 21. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes I.

a = Existenzgebiet von homogenen flüssigen Mischungen.
b = Gleichgewichtsgebiet von Mischkristallen $2KCl.(Sr, Ba)Cl_2$ und Schmelzen a.
c = Existenzgebiet von Mischkristallen $2KCl.(Sr, Ba)Cl_2$.

aus dem Schmelzfluß eutektisch erstarren. In der Raumfigur des Teilsystems C—E—G werden daher zwei Sättigungsflächen auftreten, die Fläche $\mathfrak{R}$ von Kaliumchlorid und die Fläche $\mathfrak{S}$ der $\gamma$-Mischkristalle, die sich in einer von den binären eutektischen Punkten p und q ausgehenden Sättigungskurve zweier Stoffe schneiden.

Um den Verlauf dieser Kurve zu bestimmen, wurde der

## Schnitt II (Tab. 12, Fig. 22; Taf. V, 5)

untersucht, der vom Kaliumchlorid aus durch das Diagramm (Fig. 31) geht, und dessen Schmelzen gleiche molekulare Mengen von Strontiumchlorid und Bariumchlorid enthalten.

Tab. 12. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm.**

| No. | Mol.-% | | | Gew.-% | | | Primäre Kristallisation | Umwandl. der Mischkristalle (Sr, Ba) $Cl_2$ | Sekundäre Kristallisation | Ende der Kristallisation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | KCl | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | KCl | | | | |
| 38 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 | 100 | 775° | — | — | — |
| 68 | 10 | 10 | 80 | 16,46 | 21,62 | 61,92 | 675 | — | 628° | ca. 620° |
| 69 | 12,50 | 12,50 | 75 | 19,47 | 25,58 | 54,95 | 645 | — | 629 | „ 620 |
| 70 | 15 | 15 | 70 | 22,18 | 29,14 | 48,68 | 627 | — | — | „ 619 |
| 66 | 16,66 | 16,66 | 66,66 | 23,84 | 31,32 | 44,84 | 624 | — | — | „ 610 |
| 71 | 17,50 | 17,50 | 65 | 24,63 | 32,35 | 43,02 | 623 | — | 590 | Umsetzung zu Mischkristallen K (Cl, J (Sr, Ba) $Cl_2$ |
| 72 | 20 | 20 | 60 | 26,85 | 35,27 | 37,88 | 614 | — | 600 | |
| 73 | 22,22 | 22,22 | 55,56 | 28,66 | 37,65 | 33,69 | — | — | 603 | |
| 74 | 25 | 25 | 50 | 30,73 | 40,37 | 28,90 | 621 | — | 603 | |
| 75 | 27,50 | 27,50 | 45 | 32,43 | 42,61 | 24,96 | 637 | — | 603 | |
| 76 | 30 | 30 | 40 | 34,01 | 44,67 | 21,32 | 647 | — | 601 | 645° |
| 77 | 31,50 | 31,50 | 37 | 34,89 | 45,84 | 19,27 | 658 | — | 600 | 645 |
| 78 | 33,33 | 33,33 | 33,33 | 35,92 | 47,19 | 16,89 | 678 | — | — | 646 |
| 79 | 36,50 | 36,50 | 27 | 37,57 | 49,36 | 13,07 | 708 | — | — | 646 |
| 80 | 40 | 40 | 20 | 39,23 | 51,54 | 9,23 | 744 | — | — | 647 |
| 81 | 45 | 45 | 10 | 41,35 | 54,33 | 4,32 | 794 | 759° | 640 | — |
| 82 | 47,50 | 47,50 | 5 | 42,31 | 55,59 | 2,10 | 828 | 740 | 633 | — |
| 5 | 50 | 50 | 0 | 43,22 | 56,78 | 0 | 858 | 716 | — | — |

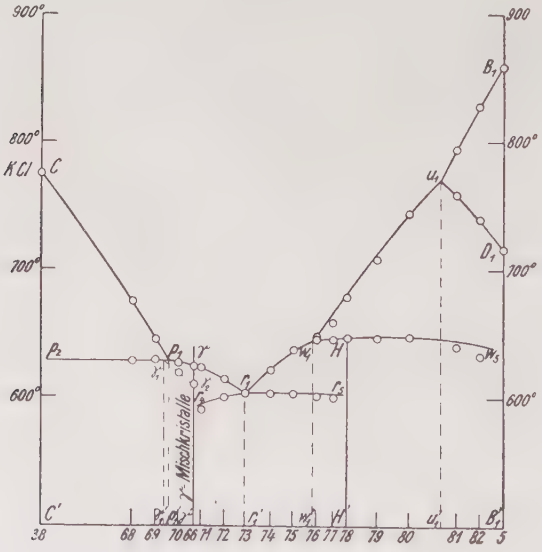



Fig. 22. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes II.

Bis zum Konzentrationspunkt 66 gehört er dem Teilsystem $KCl—2KCl \cdot SrCl_2—2KCl \cdot BaCl_2$ an.

Die Kurve $Cp_1$, längs der Kaliumchlorid primär kristallisiert, gibt die Schnittlinie mit der Sättigungsfläche $\mathfrak{R}$ an; in $p_1\gamma$ wird die Fläche $\mathfrak{C}$ des Raumdiagramms (Fig. 33) getroffen. Durch den Schnittpunkt $p_1$ der beiden Kristallisationskurven ist also für das Konzentrationsdreieck Fig. 31 der Punkt $p_1'$ der Grenzkurve $p'q'$ gegeben als Projektion der Sättigungskurve pq, die ohne Maximum oder Minimum der Temperatur vom binären eutektischen Punkte p (595°) zum binären eutektischen Punkte q (656°) ansteigt.

Aus dem Umstande, daß auf der Abkühlungskurve von 70 zwischen $p_1'$ und $\gamma'$ nur ein bei 627° beginnendes Kristallisationsintervall zu beobachten ist, ergibt sich, daß in den Bestand der $\gamma$-Mischkristalle aus E und G auch Kaliumchlorid als dritter Stoff eintritt. Auch das Ansteigen des Kurvenastes $p_1\gamma$ in Richtung nach $p_1$ deutet auf die Bildung ternärer Mischkristalle hin, deren Gebiet im Konzentrationsdreieck A'B'C' (Fig. 31) über die Grenzkurve p'q' hinausreicht. Durch den Punkt $\gamma_1'$ wird näherungsweise der an Kaliumchlorid reichste Mischkristall bezeichnet. Da in den binären Randsystemen Mischbarkeit im kristallisierten Zustande nicht festgestellt werden konnte, gibt eine durch $\gamma_1'$ gehende Kurve $E'\gamma_1'G'$ die Grenze der Konzentrationen an, in denen ternäre Mischkristalle existenzfähig sind. Innerhalb dieses Gebietes (von $\lambda$ bis $\mu$) verliert damit die Sättigungskurve pq, die in ihren Ausgangspunkten als eutektische Kurve entspringt, diesen Charakter; sie ist hier Umsetzungskurve, so daß im Diagramm des Schnittes II auf der Horizontalen $p_2p_1$ das primär ausgeschiedene Kaliumchlorid mit der Schmelze $p_1$ unter Bildung von ternären Mischkristallen der Art $\gamma$ reagiert.

Da der Konzentrationsunterschied von $p_1'$ und $\gamma_1'$ aber äußerst gering ist, findet diese Umsetzung in so beschränktem Maße statt, daß sie sich in den kristallisierten Schmelzen nur angedeutet findet. In den Schliffen 68 und 69 (Taf. V, 5) liegen primär ausgeschiedene Kristallskelette von Kaliumchlorid, die an einzelnen Stellen Resorptionserscheinungen erkennen lassen, in einer einheitlichen

doppeltbrechenden Grundmasse, die aus ternären $\gamma$-Mischkristallen besteht. Die letzteren treten in nadelförmigen Kristallen auf und nehmen bei Präparat 70 den ganzen Schliff ein.

Im Systempunkt 66 wird die Gerade E' G' von der Konzentrationsachse des Schnittes II getroffen, die dann das Gebiet des Trapezes A' B' G' E' durchschneidet bis zum Konzentrationspunkte 5 des Systems Strontiumchlorid—Bariumchlorid.

Zu diesem Teil des Schnittes gehören in Fig. 22 die vier Kurvenäste $B_1 u_1$, $u_1 w_1$, $w_1 r_1$ und $r_1 \gamma$, die die homogenen flüssigen Mischungen bezeichnen, die mit je einer Kristallart im Gleichgewicht stehen. Die Kurve $B_1 u_1$ verläuft im Raumdiagramm (Fig. 33) auf der Fläche $\mathfrak{B}$, gibt also den Beginn der Ausscheidung von $\beta$-Mischkristallen $(Sr, Ba)Cl_2$ an. Diese Mischkristalle wandeln sich bei den Temperaturen der Kurve $D_1 u_1$ in die $\alpha$-Modifikation um. Wie im Schnitt I des Systems Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Natriumchlorid (p. 207) ist aber auch hier aus dem Ansteigen der Umwandlungstemperatur von $D_1$ (716°) bis $u_1$ (770°) nur darauf zu schließen, daß die in die andere Modifikation übergehenden Mischkristalle eine von $B_1'$ verschiedene, und zwar eine an Bariumchlorid reichere Zusammensetzung haben. Aus dem Konzentrations-Temperatur-Diagramm ergibt sich weiterhin, daß in $u_1 w_1$ die Sättigungsfläche $\mathfrak{A}$ von $\alpha$-$(Sr, Ba)Cl_2$, in $\gamma r_1$ die Fläche $\mathfrak{C}$ der primären Kristallisation von Mischkristallen der Reihe $\gamma$ getroffen wird. Dagegen ist nicht ersichtlich, welche feste Phase bei den Temperaturen der Kurve $r_1 w_1$ kristallisiert. Immerhin aber läßt die Übereinstimmung der primären Kristallisationsprodukte der Schmelzen von $r_1'$ bis $w_1'$ mit jenen der Schmelzen von r' bis F' des Systems Kaliumchlorid—Strontiumchlorid (Fig. 15) darauf schließen, daß in $r_1 w_1$ eine Sättigungsfläche $\mathfrak{D}$ getroffen wird, die sich von der Gleichgewichtskurve rF aus in das räumliche Modell (Fig. 33) erstreckt.

Zur näheren Bestimmung dieser Fläche war ein weiterer

Schnitt III (Tab. 13, Fig. 23; Taf. IV, 2 u. 3, V, 6)

erforderlich, der von der Verbindung F aus parallel der Seitenfläche A A' B' B und der Schnittfläche E E' G' G (Schnitt I) durch das Raumdiagramm geht.

Tab. 13. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm.**

| No. | Mol.-% | | | Gew.-% | | | Primäre Kristallisation | Umsetzung zu Mischkristallen $KCl.2(Sr,Ba)Cl_2$ | Sekundäre Kristallisation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | $KCl$ | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | $KCl$ | | | |
| 52 | 66,66 | 0 | 33,33 | 80,96 | 0 | 19,04 | 638° | — | — |
| 83 | 56,66 | 10 | 33,33 | 66,29 | 15,37 | 18,34 | 643 | — | — |
| 84 | 50 | 16,66 | 33,33 | 57,10 | 25,00 | 17,90 | 646 | — | — |
| 85 | 41,66 | 25 | 33,33 | 46,20 | 36,42 | 17,38 | 648 | — | — |
| 86 | 36,66 | 30 | 33,33 | 39,96 | 42,96 | 17,08 | 664 | 647° | — |
| 78 | 33,33 | 33,33 | 33,33 | 35,92 | 47,19 | 16,89 | 678 | 646 | — |
| 87 | 26,66 | 40 | 33,33 | 28,10 | 55,38 | 16,52 | 703 | 638 | 605° |
| 87′ | 16,66 | 50 | 33,33 | Durch Intrapolation: | | | 738 | 612 | 608 |
| 88 | 10 | 56,66 | 33,33 | 9,99 | 74,35 | 15,66 | 762 | — | 620 |
| 88′ | 0 | 66,66 | 33,33 | Durch Intrapolation: | | | 788 | — | 646 |

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen von F′ bis w′ ist nur ein, wie ein Haltepunkt erscheinendes, Temperaturintervall zu beobachten. Daraus folgt, daß die von F aus schwach ansteigende Kurve Fw die Temperaturen der beginnenden Ausscheidung von Mischkristallen mit dem konstanten Gehalt von $33\frac{1}{3}$ Mol.-% KCl angibt, deren eines Endglied das Doppelsalz $KCl.2SrCl_2$ ist. In $wB_2$ wird von III die Fläche $\mathfrak{A}$ getroffen, auf der $\alpha$-Mischkristalle $(Sr,Ba)Cl_2$ mit den flüssigen Mischungen im Gleichgewicht sind. Die Temperaturen des Konzentrationspunktes 88′ ($B_2$′) wurden durch Intrapolation aus dem Zustandsdiagramm des Systems Kaliumchlorid—Bariumchlorid (Fig. 16) ermittelt, die des Punktes 87′ aus dem Diagramm des Schnittes VI (Fig. 27).

Im Gegensatz zu der isomorphen Mischungsreihe $\gamma$ des Schnittes I, die die beiden binären Verbindungen E und G zu Endgliedern hat, können die in III auftretenden Mischkristalle $KCl.2(Sr,Ba)Cl_2$, die in der weiteren Untersuchung kurz mit $\delta$ bezeichnet werden sollen, nicht bis zum Randsystem Kaliumchlorid—Bariumchlorid hinüberreichen, da in diesen eine dem Doppelsalz $KCl.2SrCl_2$ entsprechende Verbindung nicht auftritt. Durch den Punkt w

bei 649° und der Konzentration 40 Mol.-% $SrCl_2$ + $26\frac{2}{3}$ Mol.-% $BaCl_2$ + $33\frac{1}{3}$ KCl ist bereits derjenige Mischkristall dieser Reihe mit dem höchsten Gehalt an Bariumchlorid bestimmt, der direkt aus der flüssigen Phase kristallisieren kann. Die mikroskopische Untersuchung zeigt jedoch, daß sich auch über w' hinaus $\delta$-Mischkristalle bilden, und zwar durch Umsetzung von primär ausgeschiedenem $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ mit der Schmelze. So gelang es bei hinreichend starkem Rühren und langsamer Erkaltung, aus einer Schmelze der Konzentration 78 (vgl. auch Schnitt II) einen fast homogenen Regulus zu er-

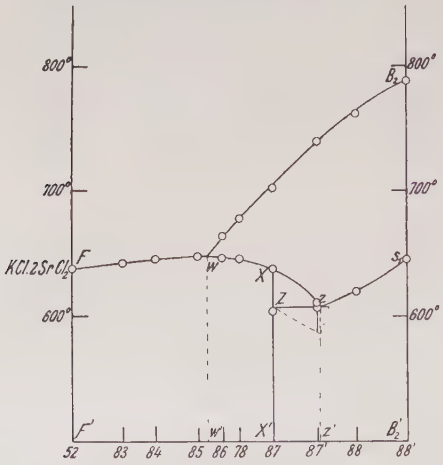



Fig. 23. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes III.

halten, in dem nur an vereinzelten Stellen Reste der $\alpha$-Mischkristalle beobachtet werden konnten (Taf. IV, 2). Bei Präparat 87, das einen höheren Gehalt an Bariumchlorid aufweist, war dies unter sonst gleichen Bedingungen nicht mehr möglich; es treten hier noch beträchtliche Mengen der primär gebildeten Kristalle auf (Taf. V, 6). Die Lage der Dreiphasendreiecke (vgl. Fig. 32), die graphisch aus den Kristallisationsbahnen der Schmelzen näherungsweise ermittelt wurden, fordert jedoch, daß trotz dieser Inhomogenität ein Mischkristall X, etwa der Konzentration von 87 ($26\frac{2}{3}$ Mol.-% $SrCl_2$ + 40 Mol.-% $BaCl_2$ + $33\frac{1}{3}$ Mol.-% KCl) entsprechend, als Grenzmischkristall der Mischungs-

reihe $KCl \cdot 2(Sr, Ba)Cl_2$ angesehen werden muß. Der Grund für die anomale Struktur der Dünnschliffe ist darin zu suchen, daß eine Umhüllung der $\alpha$-Mischkristalle von durch Umsetzung gebildeten $\delta$-Mischkristallen diese von der flüssigen Schmelze abschließt und dadurch die Einstellung des wahren Gleichgewichts verhindert. Neben dieser Überkrustung macht sich auch, namentlich in den an Bariumchlorid reicheren Konzentrationen, der Einfluß einer Seigerung bemerkbar, die sich in einer Ansammlung der spezifisch schwereren Mischkristalle $\alpha$-$(Sr, Ba)Cl_2$ im unteren Teile der Schmelze äußert.

Die Reihe der $\delta$-Mischkristalle entspricht somit dem allgemeinen Falle 3 (p. 236), bei dem das eine Endglied der Reihe einen kongruenten, das andere einen inkongruenten Schmelzpunkt besitzt.

Die Dünnschliffe der kristallisierten Schmelzen von F' bis w' sind vollkommen einheitlich; sie sind nicht von dem Doppelsalz F zu unterscheiden. In 86 haben sich die $\delta$-Mischkristalle durch Umsetzung gebildet. Wie in Präparat 78 treten auch hier noch einige stark resorbierte Kristallsplitter von $\alpha$-$(Sr, Ba)Cl_2$ auf, die durch eine sie umhüllende Schicht aus sekundär gebildeten $\delta$-Mischkristallen von der flüssigen Schmelze abgeschlossen wurden und so den vollständigen Verlauf der Umsetzungsreaktion verhindert haben. In größerer Anzahl sind die $\alpha$-Mischkristalle in den Schliffen 87 und 88 zu beobachten. Im ersteren sind sie von den durch Umsetzung gebildeten $\delta$-Mischkristallen umgeben; außerdem erkennt man als Zwischenklemmungsmasse auftretende $\gamma$-Mischkristalle, die sich aus der Restschmelze gebildet haben (Taf. V, 6). Im Schliff 88 zeigt die geringe Doppelbrechung der umhüllenden Schichten an, daß sich sekundär $\gamma$-Mischkristalle ausgeschieden haben. Diese erscheinen in Fig. 3 der Taf. IV, die bei gekreuzten Nicols aufgenommen wurde, dunkel, so daß die der $\alpha$-Modifikation von Bariumchlorid entsprechenden Wachstumsformen der $\alpha$-Mischkristalle im Schliff deutlich hervortreten.

Im Konzentrations-Temperatur-Diagramm (Fig. 23) werden diese Vorgänge durch die Kurven wz, $zs_1$ und zZ angegeben. Die Kristallisationsbahnen der Schmelzen zwischen w' und z'

treffen nach der primären Kristallisation von $\alpha$-Mischkristallen im Raumdiagramm (Fig. 33) auf die vom Punkte w ausgehende Umsetzungskurve, die, nach tieferen Temperaturen abfallend, im Punkte z bei etwa 608° (vgl. Schnitt VI p. 253) die Grenzlinie rs der Sättigungsfläche $\mathfrak{S}$ erreicht. In den an Bariumchlorid reicheren Konzentrationen zwischen z' und $B_2$' gelangt der Phasenpunkt nicht mehr auf die Umsetzungskurve wz, sondern auf die Sättigungskurve zs, auf der sich $\alpha$- und $\gamma$-Mischkristalle gleichzeitig ausscheiden.

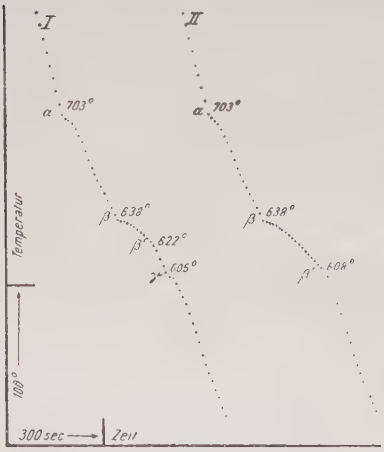



Fig. 24. Abkühlungskurven von Schmelzen der Konzentration 87.

Die Erstarrungsvorgänge einer Schmelze der Konzentration 87, die dem Grenzmischkristall X der Reihe $\delta$ entspricht, werden durch die Abkühlungskurve I der Fig. 24 veranschaulicht. Der erste Knick $\alpha$ (703°) gibt den Beginn der Ausscheidung von Mischkristallen $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ an, die sich vom zweiten Knick $\beta$ (638°) ab zu Mischkristallen KCl . 2 (Sr, Ba)$Cl_2$ umsetzen. Während dieses Vorgangs ändert die flüssige Phase ihre Zusammensetzung längs der Kurve wz. Ihre Konzentration erreicht jedoch den Punkt z nicht, da die Umsetzungsreaktion durch Überkrustung des primären Kristallisationsproduktes vorher (bei ca. 622°) zum Stillstand gebracht wird. Während sich dann der Phasenpunkt auf der Sättigungsfläche $\mathfrak{D}$ bewegt, kristallisieren $\delta$-Mischkristalle so lange allein, bis bei einer Temperatur $\gamma$ (605°) unterhalb der des Punktes z (608°) die eutektische Kurve rz erreicht wird. Mit einer gleichzeitigen Ausscheidung von $\delta$- und $\gamma$-Mischkristallen findet die Erstarrung hier ihr Ende. Bei dem durch Kurve II dargestellten idealen Kristallisationsverlauf würde die längs wz erfolgende Umsetzung gerade in z vollendet sein, wenn sich das primär gebildete $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ mit der Schmelze vollständig

in den Mischkristall X der Reihe $KCl \cdot 2(Sr, Ba)Cl_2$ umgesetzt hat. —

Es lassen sich jetzt auch die durch das Diagramm des Schnittes II (Fig. 22) veranschaulichten Vorgänge der Kristallisation vollständiger deuten. In $r_1 w_1$ wird nämlich die Fläche $\mathfrak{D}$ der primären Kristallisation von $\delta$-Mischkristallen getroffen, die im Raumdiagramm (Fig. 33) von Fw aus abfällt, mit der Schmelzkurve Fr und der Umsetzungskurve wz als äußeren Grenzen, und mit der Kristallisationsfläche $\mathfrak{C}$ in der Sättigungskurve rz zusammenstößt. Dem eutektischen Charakter dieser Kurve entsprechend scheiden sich bei den Temperaturen der Kurven $r_1 r_4$ und $r_1 r_5$ gleichzeitig Mischkristalle der Reihen $\gamma$ und $\delta$ aus. Die Kurve $w_1 H w_5$ gibt die Bildung von $\delta$-Mischkristallen an. Diese entstehen, soweit die auf der Fläche $\mathfrak{A}$ verlaufenden Kristallisationsbahnen der Schmelzen auf wz treffen, durch Umsetzung (76, 77, 78, 79, 80) der zuerst ausgeschiedenen $\alpha$-Mischkristalle, oder aber neben den letzteren als zweites Kristallisationsprodukt (81, 82) (vgl. p. 256, Kurve Fw).

Durch die Untersuchung der Schmelzen von

Schnitt IV (Tab. 14, Fig. 25; Taf. IV, 4),

der die beiden Doppelsalze G und F verbindet, entsteht ein Konzentrations-Temperatur-Diagramm, das typisch ist für einen Diagonalschnitt durch das System eines reziproken Salzpaares, aus dessen Schmelzen sich nur zwei Arten isomorpher Mischungen ausscheiden können (vgl. p. 231).

Die Abkühlungskurven der Konzentrationen 89 bis 94 zeigen je zwei Knicke und ein an den zweiten Knickpunkt sich anschließendes größeres oder kleineres Temperaturintervall. Die ersten Knicke werden durch die beginnende Ausscheidung einer Kristallart hervorgerufen, und zwar scheiden sich bei den Temperaturen der Kurve $G r_1$ auf der Fläche $\mathfrak{C}$ Mischkristalle der Reihe $\gamma$, bei den Temperaturen der Kurve $F r_1$ auf der Fläche $\mathfrak{D}$ Mischkristalle der Reihe $\delta$ aus. Die Phasenpunkte der Schmelzen bewegen sich dabei auf Kristallisationsbahnen, deren Projektionen auf das Konzentrationsdreieck A'B'C' (Fig. 31) gegen die Seite A'C' konvex gekrümmte Kurven beschreiben, und treffen auf die Sättigungskurven

Tab. 14. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm.**

| No. | Mol.-% | | | Gew.-% | | | Primäre Kristallisation | Sekundäre Kristallisation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | KCl | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | KCl | | |
| 59 | 0 | 33,33 | 66,66 | 0 | 58,28 | 41,72 | 660° | — |
| 89 | 5 | 30,83 | 64,17 | 6,61 | 53,52 | 39,87 | 646 | 618° |
| 90 | 13,33 | 26,66 | 60 | 17,41 | 45,75 | 36,84 | 627 | 606 |
| 73 | 22,22 | 22,22 | 55,56 | 28,66 | 37,65 | 33,69 | — | 603 |
| 91 | 26,66 | 20 | 53,33 | 34,18 | 33,67 | 32,15 | 607 | 598 |
| 92 | 35 | 15,83 | 49,17 | 44,35 | 26,35 | 29,30 | 619 | 590 |
| 93 | 45 | 10,83 | 44,17 | 56,25 | 17,79 | 25,96 | 630 | 581 |
| 94 | 55 | 5,83 | 39,17 | 67,83 | 9,45 | 22,72 | 635 | 574 |
| 52 | 66,66 | 0 | 33,33 | 80,96 | 0 | 19,04 | 638 | — |

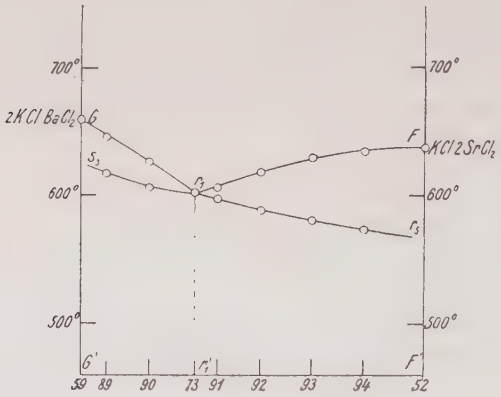



Fig. 25. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes IV.

sz und zr bei Temperaturen, die durch $r_1 s_3$ und $r_1 r_5$ dargestellt werden. Hier setzt die Kristallisation je zweier Stoffe ein, und zwar scheiden sich $\gamma$- und $\alpha$-Mischkristalle oder $\gamma$- und $\delta$-Mischkristalle gleichzeitig aus, je nachdem die Kristallisationsbahn auf die eutektische Kurve sz (Konzentrationspunkt 89) oder die eutektische Kurve zr (Konzentrationspunkte 90 bis 94) gelangt. Während der Kristallisation findet zwischen Mischkristallen und Schmelze ein fortwährender Konzentrationsausgleich statt, der so lange andauert, bis schließlich bei einer

tiefsten Temperatur der letzte Rest der flüssigen Phase verbraucht ist.

Dieser Verlauf der Erstarrung bedingt das Aussehen der Dünnschliffe der kristallisierten Schmelzen, in denen eine typische eutektische Struktur fehlt, eine Erscheinung, die bei fast allen Präparaten des ternären Systems beobachtet werden konnte, sofern nicht eine pseudoeutektische Kristallisation durch unvollständigen Konzentrationsausgleich herbeigeführt wurde. Die Schliffe 89 und 90 zeigen große nadelförmige $\gamma$-Mischkristalle als erstes Ausscheidungsprodukt; in 89 werden sie von einer Zone aus $\alpha$-Mischkristallen, in 90 von $\delta$-Mischkristallen umgeben (Taf. IV, 4). Die letzteren haben sich in den Schmelzen von $r_1'$ bis F' zuerst ausgeschieden und werden hier von Mischkristallen der Reihe $\gamma$ umhüllt.

Um den Verlauf der Sättigungsfläche $\mathfrak{D}$ in der Raumfigur auch über Fw hinaus festzulegen, wurden die Abkühlungskurven von Schmelzen der Geraden V (G' A'; Fig. 31) aufgenommen. Es entstand so der

Schnitt V (Tab. 15, Fig. 26; Taf. IV, 5),

der zwischen G G' und $\delta\,\delta'$ dieselben Flächen $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{D}$ der primären Kristallisation trifft, wie IV. Die Konzentrationsvorgänge entsprechen daher in diesem Gebiete denen des vorigen Schnittes. Im Punkte $\delta$ wird die Ebene des Schnittes V von der Gleichgewichtskurve Fw der isomorphen Mischungsreihe K Cl . 2 (Sr, Ba) $Cl_2$ (Schnitt III, Fig. 23) durchkreuzt.

Im Gebiete zwischen $\delta\,\delta'$ und A A' treten zwei Kurven $\delta\,w_2$ und $w_2$ A der primären Kristallisation auf. Die Kurve $\delta\,w_2$ gibt die Temperaturen der beginnenden Ausscheidung von $\delta$-Mischkristallen, $w_2$ A die von $\beta$-Mischkristallen an. Die gleichzeitige Ausscheidung beider Mischkristallarten findet auf der Kurve $w_6\,w_2\,w_7$ statt. Eine Umwandlung der regulären $\beta$-Mischkristalle in die monokline $\alpha$-Modifikation konnte wegen des geringen Gehaltes an Bariumchlorid weder auf den Abkühlungskurven noch in den Dünnschliffen festgestellt werden. Schliff 102 (Taf. IV, 5) zeigt isotrope Kristallskelette von $\beta$-(Sr, Ba) $Cl_2$, die von doppeltbrechenden $\delta$-Mischkristallen umgeben sind.

Tab. 15. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm.**

| No. | Mol.-% | | | Gew.-% | | | Primäre Kristallisation | Sekundäre Kristallisation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | KCl | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | KCl | | |
| 59 | 0 | 33,33 | 66,66 | 0 | 52,28 | 41,72 | 660° | — |
| 95 | 7,50 | 30,83 | 61,66 | 9,74 | 52,60 | 37,66 | 638 | 614° |
| 96 | 15 | 28,33 | 56,66 | 19,02 | 47,19 | 33,79 | 614 | 607 |
| 97 | 20 | 26,66 | 53,33 | 24,96 | 43,73 | 31,31 | 609 | 605 |
| 74 | 25 | 25 | 50 | 30,73 | 40,37 | 28,90 | 621 | 603 |
| 98 | 32,50 | 22,50 | 45 | 39,05 | 35,52 | 25,43 | 635 | 598 |
| 99 | 40 | 20 | 40 | 47,01 | 30,88 | 22,11 | 644 | 591 |
| 84 | 50 | 16,66 | 33,33 | 57,10 | 25,00 | 17,90 | 646 | — |
| 100 | 55 | 15 | 30 | 61,93 | 22,19 | 15,88 | — | 643 |
| 101 | 57 | 14,33 | 28,66 | 63,82 | 21,08 | 15,10 | 650 | 643 |
| 102 | 70 | 10 | 20 | 75,64 | 14,20 | 10,16 | 727 | 639 |
| 103 | 85 | 5 | 10 | 88,29 | 6,82 | 4,89 | 802 | 628 |
| 1 | 100 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 | 870 | — |

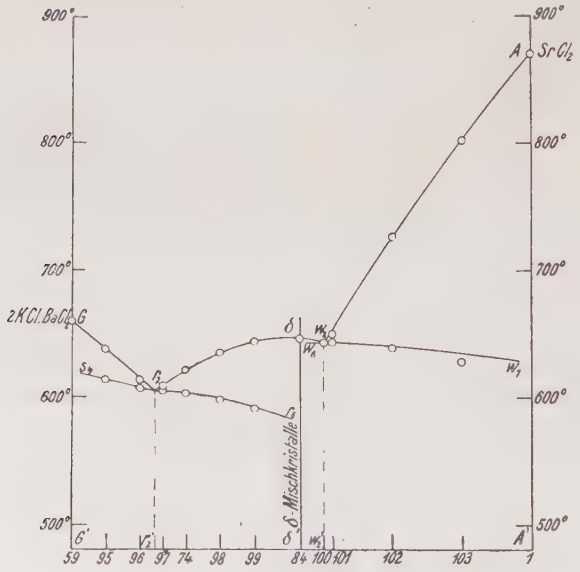



Fig. 26. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes V.

Durch die Kurven $\delta w_2$ und $w_2 A$ ist der gegenseitige Verlauf der Sättigungsflächen $\mathfrak{A}$ ($\mathfrak{B}$)[1] und $\mathfrak{D}$, die in Richtung auf die Kurve $F w_2 w$ (vgl. Fig. 33) hin abfallen, bestimmt und damit der eutektische Charakter dieser Kurve. Hieraus folgt weiterhin, daß die Gleichgewichtskurve F w der $\delta$-Mischkristalle (Schnitt III) auf der Fläche $\mathfrak{D}$ eine Rückenlinie bildet. —

Die in Fig. 28 gezeichneten Abkühlungskurven von Schmelzen der Konzentrationen 104, 74, 107, 109 charakterisieren die Erstarrungsvorgänge im

Schnitt VI (Tab. 16, Fig. 27; Taf. IV, 6),

von dem die Sättigungsflächen $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ getroffen werden. In der Kurve $E r_3$ durchschneidet er die Fläche $\mathfrak{C}$ der primären Kristallisation von $\gamma$-Mischkristallen, in der Kurve $r_3 w_3$ die Fläche $\mathfrak{D}$ der primären Kristallisation von $\delta$-Mischkristallen. Auf diesen Flächen verlaufen im Raumdiagramm (Fig. 33) die gegen die Seitenfläche A A′ C′ C konvex gekrümmten Erstarrungswege von Schmelzen, deren Konzentrationen zwischen E′ und $w_3$′ liegen. Sie gelangen schließlich auf die eutektische Kurve r z, längs welcher $\gamma$- und $\delta$-Mischkristalle gleichzeitig kristallisieren. Der Beginn dieser sekundären Kristallisation setzt bei Temperaturen ein, die in Fig. 27 durch die Kurve $r_7 r_3 Z$ dargestellt werden, und zwar für Präparat 104 bei 587° (vgl. Fig. 28, I), für Präparat 74 bei 603° (vgl. Fig. 28, II).

In dem Teil des Diagramms von $w_3$′ bis B′ geben die Kurven $w_3 u_2$ und $u_2 B$ den Schnitt mit den Sättigungsflächen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ der Mischkristalle $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ und $\beta$-(Sr, Ba)$Cl_2$ an. Die letzteren wandeln sich auf $u_2 D$ in die $\alpha$-Modifikation um. Auf der Kurve $w_3 z$ liegen die Temperaturen, bei denen die Reaktion von zuerst ausgeschiedenen $\alpha$-Mischkristallen mit der Schmelze unter Bildung von Mischkristallen der Art $\delta$ beginnt. Im Punkte z findet neben dieser Umsetzung gleichzeitige Ausscheidung von $\gamma$-Mischkristallen statt. Dieser Vorgang macht sich auf den Abkühlungskurven

[1] Die Flächen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ gehen in diesem Gebiete ohne Grenzkurve ineinander über.

Tab. 16. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm.**

| No. | Mol.-% | | | Gew.-% | | | Primäre Kristallisation | Umsetzung zu Misch-Kristallen $K Cl : \frac{1}{2}(Sr, Ba) Cl_2$ | Sekundäre Kristallisation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Sr Cl_2$ | $Ba Cl_2$ | $K Cl$ | $Sr Cl_2$ | $Ba Cl_2$ | $K Cl$ | | | |
| 44 | 33,33 | 0 | 66,66 | 51,53 | 0 | 48,47 | 597° | — | — |
| 104 | 30 | 10 | 60 | 42,05 | 18,41 | 39,54 | 598 | — | 587° |
| 105 | 27,50 | 17,50 | 55 | 36,02 | 30,11 | 33,87 | 600 | — | 596 |
| 91 | 26,66 | 20 | 53,33 | 34,18 | 33,67 | 32,15 | 607 | — | 598 |
| 74 | 25 | 25 | 50 | 30,73 | 40,37 | 28,90 | 621 | — | 603 |
| 106 | 22,50 | 32,50 | 45 | 26,05 | 49,44 | 24,51 | 634 | 628° | 604 |
| 107 | 20 | 40 | 40 | 21,89 | 57,52 | 20,59 | 675 | 625 | 608 |
| 108 | 17,50 | 47,50 | 35 | 18,16 | 64,76 | 17,08 | 722 | 616 | 608 |
| 109 | 15 | 55 | 30 | 14,80 | 71,28 | 13,92 | 769 | Umwandlung der Mischkristalle $(Sr, Ba) Cl_2$ | 611 |
| 110 | 10 | 70 | 20 | 8,98 | 82,57 | 8,45 | 836 | | 611 |
| 111 | 5 | 85 | 10 | 4,12 | 92,00 | 3,88 | 894 | | 619 |
| 112 | 1 | 97 | 2 | 0,77 | 98,50 | 0,73 | 933 | 920° | — |
| 9 | 0 | 100 | 0 | 0 | 100 | 0 | 955 | 922 | — |

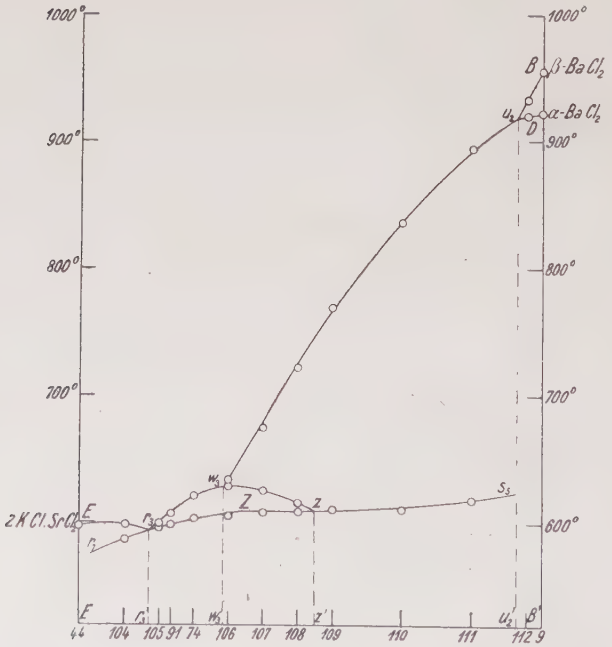



Fig. 27. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes VI.

von Schmelzen der Konzentrationen 107 und 108 durch einen Haltepunkt bei etwa 608°, der Temperatur des Punktes z, bemerkbar (vgl. Fig. 28, III) und wird in Fig. 27 durch die Horizontale Zz angegeben. Da die flüssige Phase eher verbraucht ist als die primär kristallisierten $\alpha$-Mischkristalle, erreicht die Kristallisation in z ihren Abschluß. In Schmelze 106 dagegen sind die vorhandenen $\alpha$-Mischkristalle zu der längs wz (Fig. 33) erfolgenden Bildung von Mischkristallen der Reihe $KCl \cdot 2(Sr, Ba)Cl_2$ bereits auf-

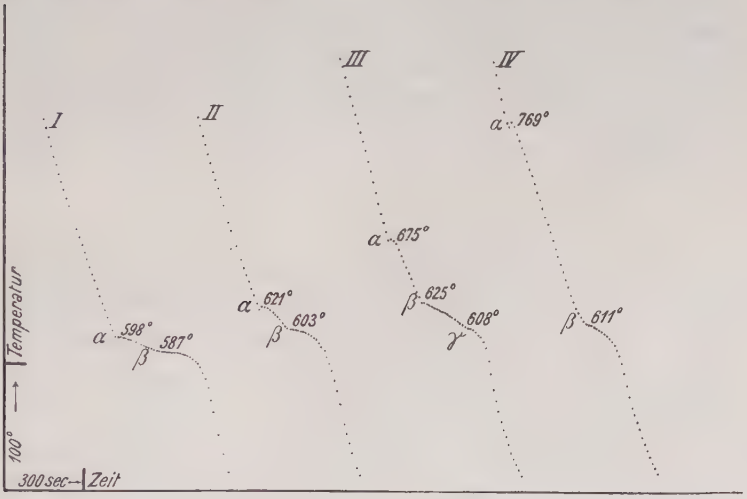



Fig. 28. Abkühlungskurven von Schmelzen der Konzentrationen 104, 74, 107, 109.

gezehrt, bevor der Punkt z erreicht ist. Da hierdurch nach der Phasenregel die Anzahl der Freiheitsgrade von eins auf zwei steigt, wird sich der Phasenpunkt auf der Fläche $\mathfrak{D}$ weiterbewegen. Es kristallisieren dann $\delta$-Mischkristalle so lange allein, bis die eutektische Kurve rz getroffen wird (für Schmelze 106 bei 604°) und $\gamma$-Mischkristalle als zweites Ausscheidungsprodukt hinzutreten.

Diese Deutung der Kristallisationsvorgänge bestätigen die Dünnschliffe von 106, 107 und 108. Im ersteren sind die primär ausgeschiedenen $\alpha$-Mischkristalle vollständig in Mischkristalle der Art $\delta$ umgewandelt. Diese werden von Rändern aus $\gamma$-Mischkristallen eingefaßt. In 107 (Taf. IV, 6)

und 108 dagegen sind deutlich drei Strukturbestandteile zu unterscheiden: primär kristallisierte, stark doppeltbrechende Mischkristalle $\alpha$-$(Sr, Ba)Cl_2$, umgeben von durch Umsetzung gebildeten Mischkristallen $KCl \cdot 2(Sr, Ba)Cl_2$ von geringerer Doppelbrechung; zwischen diesen liegen schwach doppeltbrechende Mischkristalle $2KCl \cdot (Sr, Ba)Cl_2$, die im Punkte z sich neben den beiden anderen Kristallarten gebildet haben.

Der Konzentrationspunkt 109 liegt bereits so, daß die Kristallisationsbahn bei 611° (vgl. Fig. 28, IV) auf die eutektische Kurve z s trifft, längs welcher $\alpha$- und $\gamma$-Mischkristalle gleichzeitig ausgeschieden werden. Die Kristallisation muß jedoch bereits vor dem Punkte z beendet sein, da in Schliff 109 Mischkristalle der Art $\delta$ nicht auftreten.

Durch

Schnitt VII (Tab. 17, Fig. 29),

der von der Verbindung $KCl \cdot 2SrCl_2$ zum Bariumchlorid gelegt wurde, werden nur die Sättigungsflächen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ von $\alpha$- und $\beta$-Mischkristallen $(Sr, Ba)Cl_2$ getroffen. Es existieren daher nur zwei Kurvenäste $Fu_3$ und $u_3B$, die die Temperaturen des Kristallisationsbeginns angeben. Auf $u_3D$ wandeln sich die $\beta$-Mischkristalle in die $\alpha$-Modifikation um.

Wie im System Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Natriumchlorid durch Schnitt II, so wird hier im besonderen durch VII bestätigt, daß die Mischkristalle $(Sr, Ba)Cl_2$ auch in der $\alpha$-Modifikation eine kontinuierliche Reihe bilden. Die Phasenpunkte der Schmelzen dieses Schnittes verlaufen nämlich auf der Fläche $\mathfrak{A}$, bis sie auf eine der Sättigungskurven gelangen, in denen $\mathfrak{A}$ die Flächen $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{C}$ schneidet. Aus den Schmelzen von F' bis w' scheiden sich daher bei Temperaturen der Kurve F w gleichzeitig $\alpha$- ($\beta$-) und $\delta$-Mischkristalle aus; für die Schmelzen von w' bis z' liegen auf w z die Temperaturen, bei denen die Bildung von $\delta$-Mischkristallen durch Umsetzung von $\alpha$-$(Sr, Ba)Cl_2$ beginnt. Von Punkt z ab müßten sich $\alpha$- und $\gamma$-Mischkristalle gleichzeitig ausscheiden. Aus den Abkühlungskurven von 116 und 117 konnten jedoch die Temperaturen dieser Reaktion nicht ermittelt werden; dagegen war

Tab. 17. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm.**

| No. | Mol.-% | | | Gew.-% | | | Primäre Kristallisation | Sekundäre Kristallisation | Umsetzung zu Mischkristallen $KCl.?(Sr,Ba)Cl_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | KCl | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | KCl | | | |
| 52 | 66,66 | 0 | 33,33 | 80,96 | 0 | 19,04 | 638° | — | — |
| 101 | 57 | 14.33 | 28,66 | 63,82 | 21,08 | 15,10 | 650 | 643° | — |
| 113 | 50 | 25 | 25 | 52,85 | 34,72 | 12,43 | 682 | 646 | — |
| 80 | 40 | 40 | 20 | 39,23 | 51,54 | 9,23 | 744 | | 647° |
| 114 | 30 | 55 | 15 | 27,45 | 66,10 | 6,45 | 803 | Umwandlung der | 643 |
| 115 | 20 | 70 | 10 | 17,14 | 78,83 | 4,03 | 852 | Mischkristalle | 622 |
| 116 | 10 | 85 | 5 | 8,06 | 90,04 | 1,90 | 897 | $(Sr,Ba)Cl_2$ | — |
| 117 | 6 | 91 | 3 | 4,73 | 94,16 | 1,11 | 916 | 909° | — |
| 9 | 0 | 100 | 0 | 0 | 100 | 0 | 955 | 922 | — |

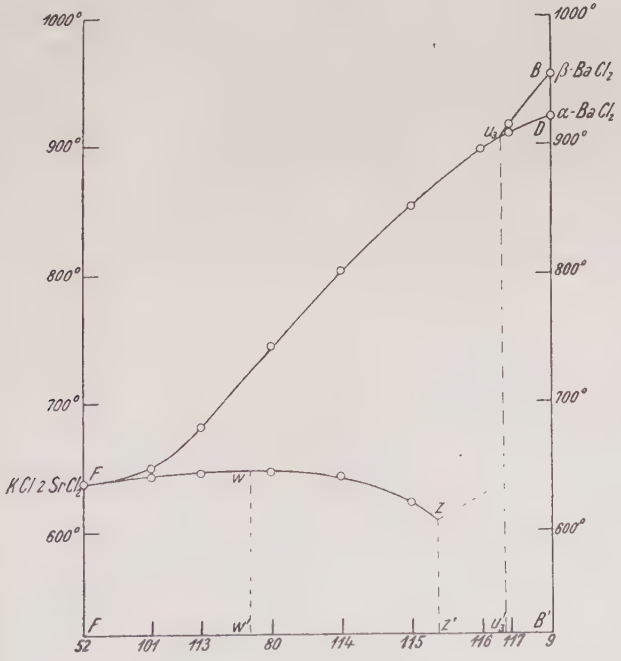



Fig. 29. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes VII.

in den Dünnschliffen der kristallisierten Schmelzen eine geringe Menge einer schwach doppeltbrechenden Kristallart zu beobachten.

Um den Verlauf der von u ausgehenden Umwandlungskurve, die im Schnitt V nicht mehr auftrat, durch einen weiteren Punkt festzulegen, wurden die Kristallisationsvorgänge im

### Schnitt VIII (Tab. 18, Fig. 30)

untersucht, der vom Konzentrationspunkt 3 parallel zur Seite A'C' durch das Diagramm (Fig. 31) geht bis zum Konzentrationspunkt 74.

Die Kurve $A_1 u_4$ gibt den Schnitt mit der Sättigungsfläche $\mathfrak{B}$ der $\beta$-Mischkristalle, die Kurve $u_4 w_4$ den Schnitt mit der Fläche $\mathfrak{A}$ der $\alpha$-Mischkristalle an, so daß durch $u_4$ ein Punkt der Umwandlungskurve bestimmt wird. Von $D_2$ nach $u_4$ verläuft eine Kurve, durch welche die Temperaturen der beginnenden Umwandlung von $\beta$-$(Sr, Ba)Cl_2$ in die $\alpha$-Modifikation dargestellt werden. Auf $w_8 w_4$ findet gleichzeitige Ausscheidung von $\alpha$- und $\delta$-Mischkristallen statt. Während in Schliff 118 noch isotrope Interpositionen von $\beta$-Mischkristallen zu beobachten sind, haben sich diese in 119 vollständig in die $\alpha$-Modifikation umgewandelt; in beiden Präparaten werden sie von $\delta$-Mischkristallen umhüllt.

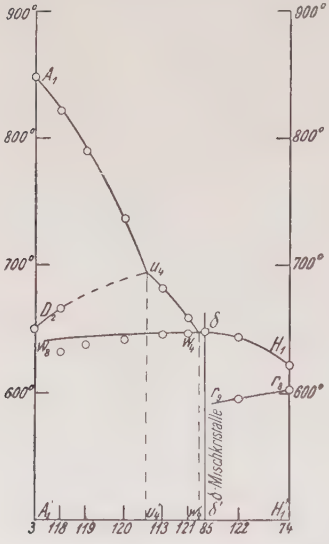



Fig. 30. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes VIII.

In der Kurve $w_4 H_1$ durchschneidet VIII die Sättigungsfläche $\mathfrak{D}$ der $\delta$-Mischkristalle, im Punkte $\delta$ deren Rückenlinie. Die Temperaturen von $r_9 r_8$ geben für diesen Teil des Schnittes den Beginn der gleichzeitigen Ausscheidung von $\delta$- und $\gamma$-Mischkristallen an.

Tab. 18. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm.**

| No. | Mol.-% | | | Gew.-% | | | Primäre Kristallisation | Umwandlung der Mischkristalle (Sr, Ba) $Cl_2$ | Sekundäre Kristallisation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | KCl | $SrCl_2$ | $BaCl_2$ | KCl | | | |
| 3 | 75 | 25 | 0 | 69,55 | 30,45 | 0 | 848° | 650° | — |
| 118 | 70 | 25 | 5 | 66,54 | 31,22 | 2,24 | 822 | 666 | 632° |
| 119 | 65 | 25 | 10 | 63,38 | 32,03 | 4,59 | 790 | — | 638 |
| 120 | 57,50 | 25 | 17,50 | 58,33 | 33,32 | 8,35 | 737 | — | 642 |
| 113 | 50 | 25 | 25 | 52,85 | 34,72 | 12,43 | 682 | — | 646 |
| 121 | 45 | 25 | 30 | 48,94 | 35,72 | 15,34 | 659 | — | 647 |
| 85 | 41,66 | 25 | 33,33 | 46,20 | 36,42 | 17,38 | 648 | — | — |
| 122 | 35 | 25 | 40 | 40,39 | 37,90 | 21,71 | 645 | — | 596 |
| 74 | 25 | 25 | 50 | 30,73 | 40,37 | 28,90 | 621 | — | 603 |

## Das Konzentrationsdreieck und die Raumfigur des ternären Systems Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Kaliumchlorid. (Fig. 31—33, Tab. 19.)

Die Konzentrations-Diagramme (Fig. 31 und 32) fassen die Resultate der acht durch das ternäre System gelegten Schnitte zusammen und liefern einen Überblick über die zwischen den einzelnen Phasen auftretenden Gleichgewichte. Den fünf Kristallarten — Kaliumchlorid, Mischkristalle $\alpha$-(Sr, Ba) $Cl_2$, $\beta$-(Sr, Ba) $Cl_2$, 2 KCl . (Sr, Ba) $Cl_2$, KCl . 2 (Sr, Ba) $Cl_2$ —, die als erstes Ausscheidungsprodukt aus den flüssigen Mischungen auftreten können, entsprechen die Felder $\mathfrak{K}'$, $\mathfrak{A}'$, $\mathfrak{B}'$, $\mathfrak{C}'$ und $\mathfrak{D}'$.

Im Teilsystem C—E—G gibt die Kurve p'q' die Grenze der Felder $\mathfrak{K}'$ und $\mathfrak{C}'$ an. Da im Gebiete $E'\lambda'\gamma_1'\mu'G'$ ternäre Mischkristalle [2KCl . (Sr, Ba) $Cl_2$ + KCl] existenzfähig sind, verliert die Sättigungskurve pq zwischen $\lambda$ und $\mu$ ihren eutektischen Charakter, den sie an den Ausgangspunkten hat, und wird Umsetzungskurve. Die Feldergrenze zwischen $\mathfrak{A}'$ und $\mathfrak{B}'$ ist die Kurve u'v', längs welcher sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase bei der Umwandlung der Mischkristalle $\beta$-(Sr, Ba) $Cl_2$ in die $\alpha$-Modifikation ändert. Weiterhin stoßen die Felder $\mathfrak{D}'$, $\mathfrak{A}'$ und $\mathfrak{C}'$ in den vier Grenzkurven F'w', w'z', r'z' und z's' aneinander. Die in diesen Kurven bestehenden monovarianten Gleichgewichte werden durch

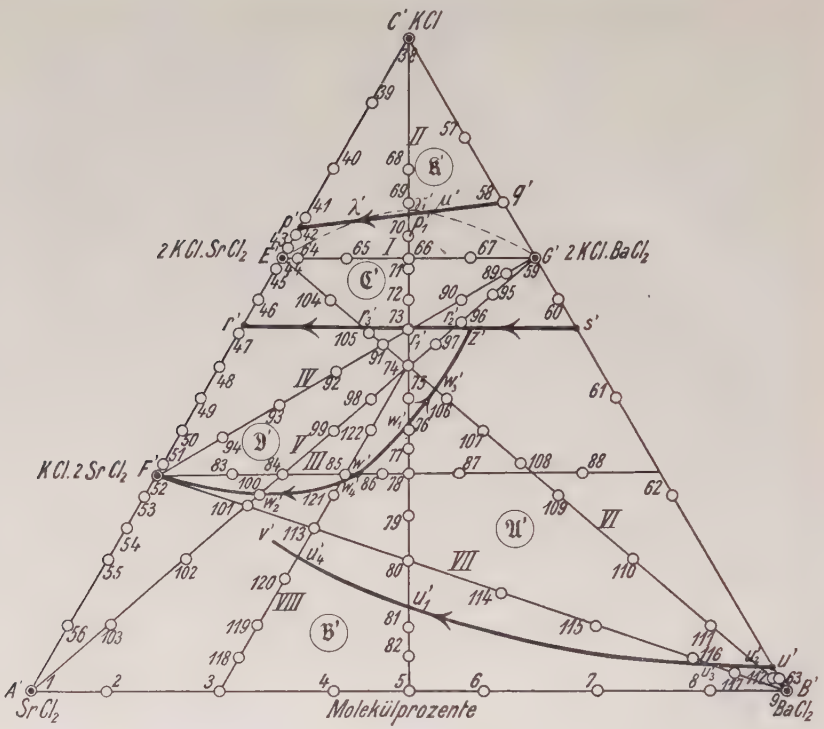



Fig. 31. Konzentrationsdreieck des ternären Systems Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Kaliumchlorid.

$\mathfrak{K}' = C'\,p'\,q'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{K}$ von KCl.
$\mathfrak{C}' = p'\,q'\,s'\,r'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{C}$ von 2 KCl. (Sr, Ba) $Cl_2$.
$\mathfrak{D}' = F'\,w'\,z'\,r'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{D}$ von KCl. 2 (Sr, Ba) $Cl_2$.
$\mathfrak{A}' = F'\,w'\,z'\,s'\,u'\,v'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{A}$ von $\alpha$-(Sr, Ba) $Cl_2$.
$\mathfrak{B}' = A'\,B'\,u'\,v'$ = Projektion der Sättigungsfläche $\mathfrak{B}$ von $\beta$-(Sr, Ba) $Cl_2$.

die Lagen der bezüglichen Dreiphasendreiecke (Tab. 19, Fig. 32), die graphisch aus dem Kristallisationsverlauf der Schmelzen ermittelt wurden, zum Ausdruck gebracht:

Tab. 19.

| Kurve in Fig. 32 | Charakter der Kurve | Dreiphasendreieck | Reaktionsgleichung |
|---|---|---|---|
| F' w' | eutekt. K. | $m_3\,x_3\,l_3$ | $\alpha$-(Sr, Ba) $Cl_2$ + KCl. 2 (Sr, Ba) $Cl_2$ ⟷ Lös. (F w) |
| w' z' | Ums.K. | $x_4\,m_4\,l_4$ | KCl. 2 (Sr, Ba) $Cl_2$ ⟷ $\alpha$-(Sr, Ba) $Cl_2$ + Lös. (w z) |
| r' z' | eutekt. K. | $n_2\,x_2\,l_2$ | 2 KCl. (Sr, Ba) $Cl_2$ + KCl. 2 (Sr, Ba) $Cl_2$ ⟷ Lös. (r z) |
| z' s' | eutekt. K. | $n_1\,m_1\,l_1$ | 2 KCl. (Sr, Ba) $Cl_2$ + $\alpha$-(Sr, Ba) $Cl_2$ ⟷ Lös. (z s) |

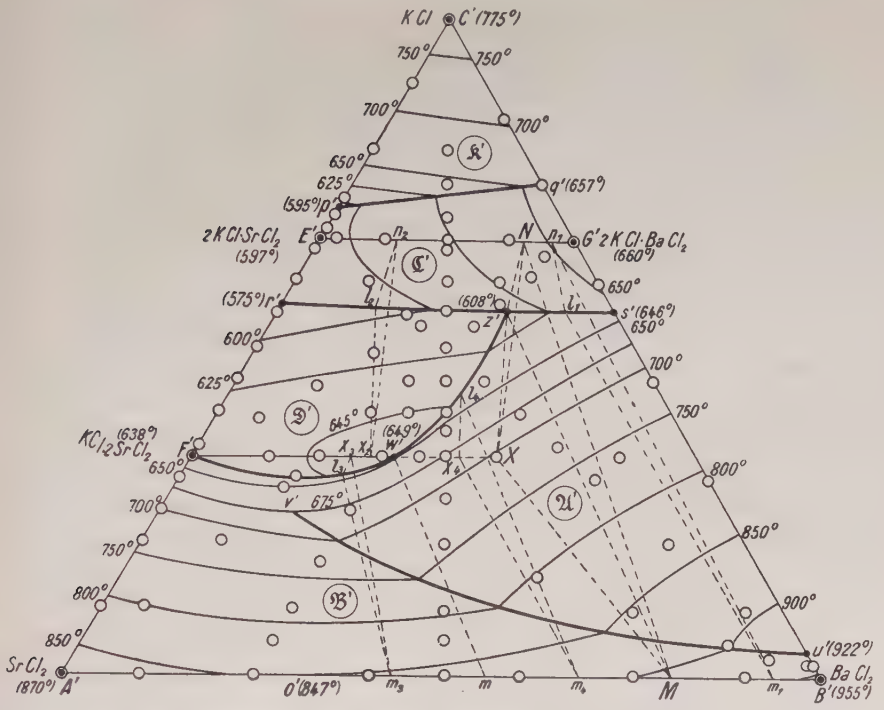



Fig. 32. Isothermen des ternären Systems Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Kaliumchlorid.

Der Punkt z', in dem die drei Felder $\mathfrak{D}'$, $\mathfrak{A}'$ und $\mathfrak{C}'$ zusammentreffen, gehört gleichzeitig den Grenzkurven w'z', r'z' und z's' an. Für ihn gelten daher die drei betreffenden Reaktionsgleichungen, die sich vereinigen lassen zu der Gleichung:

Mischkrist. X + Mischkrist. N ⟷ Mischkrist. M + Lösung z'.

Die Lösung z' ist also inkongruent mit den drei kristallisierten Phasen, sie ist „bigenetisch“[1]. In Fig. 32 geben die Dreiphasendreiecke XMz', NXz' und NMz' dieses invariante Gleichgewicht an. Da der Mischkristall M mit der Lösung z' in Opposition liegt, stellt die Temperatur $T_z$ (608°) eine Minimaltemperatur für die Mischungsreihe $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ dar.

[1] H. W. B. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. 3. Heft I. 89. 1911.

Die an den drei kristallisierten Phasen X, N und M gesättigte Lösung entspricht annähernd, praktisch vielleicht durchaus einem Punkte der Konjugationsgeraden XN. Es tritt somit der Fall ein, daß der dritte Stoff, der Mischkristall M der Reihe $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ für das System in $z'$ indifferent wird, so daß nur eine Reaktion zwischen X, N und der flüssigen Phase eintreten kann. Gleichzeitig erklärt dieses Verhalten das Fehlen einer Horizontalen bei der Temperatur $T_z$ in den Schnittdiagrammen IV (Fig. 25) und V (Fig. 26). —

Errichtet man in den Konzentrationspunkten des gleichseitigen Dreiecks A'B'C' (Fig. 31) Senkrechte und trägt auf ihnen die zu jeder Konzentration gehörenden Temperaturen der beginnenden Kristallisation ab, so werden durch die Endpunkte der Perpendikel die Sättigungsflächen des Raumdiagramms (Fig. 33) bestimmt. Horizontale Ebenen, die die letzteren im Abstande von je 50° durchschneiden, liefern die Isothermen des Systems, deren Projektionen in Fig. 32 eingezeichnet wurden.

Die Punkte A, B und C stellen die Schmelztemperaturen von Strontiumchlorid (870°), Bariumchlorid (955°) und Kaliumchlorid (775°) dar, der Punkt D die Umwandlungstemperatur (922°) von Bariumchlorid. Die Seitenfläche AA'B'B zeigt das System Strontiumchlorid—Bariumchlorid, in dem die kontinuierliche Erstarrungskurve AoB den Beginn der Ausscheidung von Mischkristallen $\beta$-(Sr, Ba)$Cl_2$ angibt, die sich bei Temperaturen der Kurve DK in die $\alpha$-Modifikation umwandeln. In der vorderen Fläche findet sich das System Kaliumchlorid—Strontiumchlorid mit den beiden Verbindungen $2KCl . SrCl_2 = E$ (597°) und $KCl . 2SrCl_2 = F$ (638°) und den eutektischen Punkten p (595°) und r (575°). Das System Kaliumchlorid—Bariumchlorid mit der Verbindung $2KCl . BaCl_2 = G$ (660°), den eutektischen Punkten q (657°) und s (646°) und dem Umwandlungspunkte u (922°) wird durch die Seitenfläche CC'B'B veranschaulicht.

Die Fläche $\mathfrak{R}$ (Cpq) der primären Kristallisation von Kaliumchlorid erstreckt sich vom Punkte A aus gegen das Innere des räumlichen Modells und reicht bis

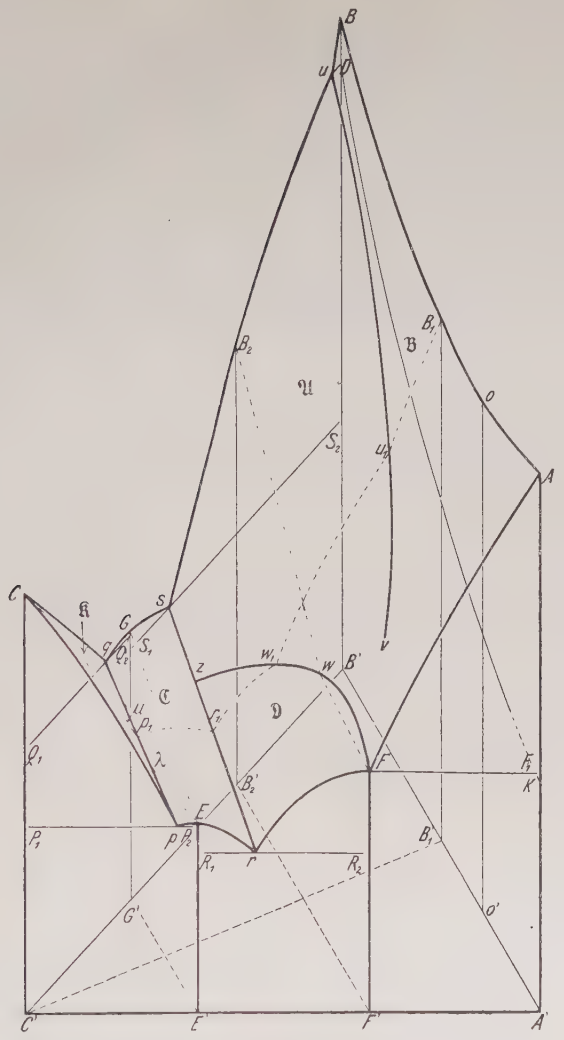



Fig. 33. Raumdiagramm des ternären Systems Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Kaliumchlorid.

$\mathfrak{K}$ = C p q = Sättigungsfläche von KCl.
$\mathfrak{C}$ = p q s r = Sättigungsfläche von $2\,KCl\,.\,(Sr, Ba)\,Cl_2$.
$\mathfrak{D}$ = F w z r = Sättigungsfläche von $KCl\,.\,2\,(Sr, Ba)\,Cl_2$.
$\mathfrak{A}$ = F w z s u v = Sättigungsfläche von $\alpha$-$(Sr, Ba)\,Cl_2$.
$\mathfrak{B}$ = A B u v = Sättigungsfläche von $\beta$-$(Sr, Ba)\,Cl_2$.

an die Kurve p q, die ohne Maximum oder Minimum der Temperatur von p nach q ansteigt. In der letzteren stößt sie mit der Fläche $\mathfrak{C}$ (p q s r) zusammen, auf der sich $\gamma$-Mischkristalle aus E und G, in deren Bestand auch Kaliumchlorid eintritt, mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht befinden. Während sich $\mathfrak{C}$ von der Gleichgewichtskurve E G (Schnitt I) aus in ihren äußeren Grenzen E p und G q nach der Kurve p q senkt, steigt sie in ihrem mittleren Teile in derselben Richtung schwach an (vgl. Schnitt II).

Von der Gleichgewichtskurve A o B aus senkt sich die Fläche $\mathfrak{B}$ (A B u v) der Mischkristalle $\beta$-(Sr, Ba)$Cl_2$ in das Raumdiagramm. In der vom Punkte u aus abfallenden Umwandlungskurve u v, längs welcher sich die $\beta$-Mischkristalle in die $\alpha$-Modifikation umwandeln, stößt $\mathfrak{B}$ mit der Sättigungsfläche $\mathfrak{A}$ (F w z s u v) der $\alpha$-Mischkristalle zusammen, die weniger steil abfällt als erstere. Der Beginn der Kristallisation von Mischkristallen der Reihe KCl . 2(Sr, Ba)$Cl_2$ wird durch die Fläche $\mathfrak{D}$ (F w z r) veranschaulicht, die in F w (Schnitt III) eine Rückenlinie besitzt. Die Grenze der Flächen $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{A}$ ist die Kurve F w z, die vom Punkte w (649°) aus in Richtung nach F und z abfällt. Auf der Kurve F w scheiden sich $\alpha$- ($\beta$-) und $\delta$-Mischkristalle gleichzeitig aus; dagegen findet längs w z Umsetzung von primär ausgeschiedenen $\alpha$-Mischkristallen zu $\delta$-Mischkristallen statt. Im Punkte z (608°) trifft die Kurve w z mit den eutektischen Kurven s z und z r zusammen, bis zu welchen die von E G aus abfallende Sättigungsfläche $\mathfrak{C}$ reicht. Die Kurve s z ist daher Schnittlinie der Flächen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{C}$, längs welcher sich $\alpha$- und $\gamma$-Mischkristalle gleichzeitig ausscheiden, die Kurve z r Schnittlinie der Flächen $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{C}$, auf der $\delta$- und $\gamma$-Mischkristalle mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht sind.

## Zusammenfassung.

Es wurden die ternären Systeme
Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Natriumchlorid
und
Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Kaliumchlorid
untersucht.

I. Wasserfreies Strontiumchlorid schmilzt bei 870° und kristallisiert aus Schmelzfluß regulär. Sein Brechungsexponent ist etwas höher als der von $\alpha$-Monobromnaphthalin ($n = 1{,}64$).

Wasserfreies Bariumchlorid schmilzt bei 955°. Es ist dimorph mit enantiotroper Umwandlung bei 922°:

$\beta$-$BaCl_2$ (regulär) $\rightleftharpoons$ $\alpha$-$BaCl_2$ (wahrscheinlich monoklin).

Im System
Strontiumchlorid—Bariumchlorid (Fig. 5)
kristallisiert aus dem Schmelzfluß eine lückenlose Reihe von regulären $\beta$-Mischkristallen, die sich durch Abkühlung in die monokline $\alpha$-Modifikation umwandeln. Die Kristallisationskurve AB besitzt ein Temperaturminimum bei 847° und 30 Mol.-% $BaCl_2$ (Erstarrungstypus III und Umwandlungstypus Ia nach Roozeboom).

II. In den Systemen
Natriumchlorid—Strontiumchlorid (Fig. 6),
Natriumchlorid—Bariumchlorid (Fig. 7)
treten als kristallisierte Phasen nur die Komponenten auf. Die Diagramme ergeben die eutektischen Punkte p bei 565° und 50 Mol.-% $SrCl_2$ und q bei 654° und 40 Mol.-% $BaCl_2$ und auf der Schmelzkurve von Bariumchlorid den Umwandlungspunkt u bei 922° und 97 Mol.-% $BaCl_2$.

III. Die im ternären System
Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Natriumchlorid
(Fig. 8—14) auftretenden Gleichgewichte werden durch die Diagramme Fig. 11 und 12 dargestellt. Den drei Kristallarten — Komponente NaCl, Mischkristalle $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ und $\beta$-(Sr, Ba)$Cl_2$ entsprechen die drei Sättigungsflächen $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ der

Raumfigur (Fig. 14). Die Grenze für $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ ist die vom Umwandlungspunkte u des Systems Natriumchlorid—Bariumchlorid ausgehende Umwandlungskurve uv, längs welcher sich die bei höheren Temperaturen stabile $\beta$-Modifikation der Mischkristalle $(Sr, Ba)Cl_2$ in die bei tieferen Temperaturen stabile $\alpha$-Modifikation umwandelt. Der Punkt v, bis zu dem diese Kurve verfolgt werden konnte, liegt ungefähr bei 700° und der Konzentration 55 Mol.-% $SrCl_2$ + 20 Mol.-% $BaCl_2$ + 25 Mol.-% NaCl. Die Flächen $\mathfrak{N}$ und $\mathfrak{A}$ stoßen in der eutektischen Kurve pq als Sättigungskurve von NaCl + $\alpha$-$(Sr, Ba)Cl_2$ zusammen, die ein Temperaturminimum in m bei 560° und der Konzentration 42,5 Mol.-% $SrCl_2$ + 7,5 Mol.-% $BaCl_2$ + 50 Mol.-% NaCl aufweist. Damit entsteht auf $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ eine die Minima o und m verbindende Tallinie, die sich noch über m hinaus auf der Fläche $\mathfrak{C}$ verfolgen läßt.

IV. Die Untersuchung der Systeme
Kaliumchlorid—Strontiumchlorid (Fig. 15),
Kaliumchlorid—Bariumchlorid (Fig. 16)
ergab, daß neben den Komponenten als kristallisierte Phasen drei kongruent schmelzende Doppelsalze auftreten: $2KCl.SrCl_2 = E$ (597°), $KCl.2SrCl_2 = F$ (638°), $2KCl.BaCl_2 = G$ (660°).

Die analog zusammengesetzten Verbindungen E und G sind isomorph und kristallisieren aus dem Schmelzfluß in rhombischen Prismen. Das Doppelsalz F gehört wahrscheinlich dem monoklinen Kristallsystem an. Merkliche Mischbarkeit zwischen den Stoffen im kristallisierten Zustande besteht nicht. Die Daten der Punkte invarianten Gleichgewichts sind in Tab. 20 zusammengestellt:

Tab. 20.

| Punkt | Mol.-% $SrCl_2$ | Mol.-% $BaCl_2$ | Mol.-% KCl | Temperatur |
|---|---|---|---|---|
| Eutektischer Punkt p | 29 | — | 71 | 595° |
| „ „ r | 44 | — | 56 | 575 |
| „ „ q | — | 25 | 75 | 657 |
| „ „ s | — | 45 | 55 | 646 |
| Umwandlungspunkt u | — | 97 | 3 | 922 |

V. Die Doppelsalze $2\,KCl.SrCl_2$ und $2\,KCl.BaCl_2$ gaben Veranlassung, zunächst allgemein die Kristallisationsvorgänge in einem ternären System A—B—C zu erörtern, in dem die Komponenten A und B eine ununterbrochene Mischungsreihe bilden, während in den Systemen C—A und C—B die analog zusammengesetzten und isomorphen Verbindungen $C_x A_y = E$ und $C_x B_y = G$ auftreten, die wie A und B in allen Konzentrationsverhältnissen mischbar sind. Den drei Kristallarten — Komponente C, Mischkristalle m aus A und B und Mischkristalle n aus E und G — entsprechen in der räumlichen Darstellung die Sättigungsflächen $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$. Es werden drei Fälle unterschieden, je nachdem die Verbindungen E und G einen kongruenten oder einen inkongruenten Schmelzpunkt haben, oder E einen kongruenten und G einen inkongruenten Schmelzpunkt aufweist.

1. Im ersten Falle (Fig. 18) erstreckt sich die Sättigungsfläche $\mathfrak{N}$ von der Schmelzkurve p E r der Verbindung E im binären Diagramm C—A bis zur Schmelzkurve q G s der Verbindung G im binären Diagramm C—B. Sie fällt von der durch die Gleichgewichtskurve E G des binären Systems E—G gebildeten Rückenlinie nach beiden Seiten hin zu tiefen Temperaturen ab und reicht bis an die eutektischen Kurven p q und r s. In der ersteren wird sie von der Fläche $\mathfrak{K}$, in der letzteren von der Fläche $\mathfrak{M}$ geschnitten. Die Reaktionsgleichungen sind daher

für p q: Krist. C + Mischkrist. m $\rightleftharpoons$ Lösung (p q),
für r s: Mischkrist. m + Mischkrist. n $\rightleftharpoons$ Lösung (r s).

Durch den Vertikalschnitt E E' G' G wird das selbständige Dreistoffsystem C—E—G abgetrennt, in dem die Komponente C und Mischkristalle n als kristallisierte Phasen auftreten.

2. Im zweiten Falle (Fig. 19) reicht die Sättigungsfläche $\mathfrak{M}$ in das Teildiagramm C—E—G hinüber und schneidet die Fläche $\mathfrak{N}$ in einer die Umsetzungspunkte u und v der binären Systeme verbindenden Umsetzungskurve, auf der die zuerst ausgeschiedenen Mischkristalle m mit der Schmelze unter Bildung von Mischkristallen n reagieren:

Mischkrist. n $\rightleftharpoons$ Mischkrist. m + Lösung (u v).

Die Sättigungsfläche $\mathfrak{N}$ der letzteren erstreckt sich von u v aus ohne Rückenlinie mit sinkender Temperatur bis zur eutektischen Kurve p q, in der sie die Fläche $\mathfrak{C}$ trifft. Die Reaktion auf dieser Kurve entspricht der bei Fall 1 für p q angegebenen Gleichung. — Für Schmelzen des Gebietes A' B' G' E' liegt der Kristallisationsendpunkt auf der Umsetzungskurve u v; für Schmelzen des Gebietes C' E' G' findet die Kristallisation auf der eutektischen Kurve p q ihren Abschluß. Die Kurve u v wird also, ihrem Charakter als Umsetzungskurve entsprechend, von den Kristallisationsbahnen der Schmelzen des Feldes E' G' v' u' überschritten.

3. Der dritte Fall (Fig. 20) stellt eine Kombination von 1 und 2 dar. Die Sättigungsfläche $\mathfrak{M}$ schneidet die Fläche $\mathfrak{N}$ in einer Kurve, die von dem eutektischen Punkte r des Systems C—A zum Umsetzungspunkte v des Systems C—B verläuft. Diese Kurve ist daher in ihrem ersten Teile, von r bis w, eutektische Kurve, längs der Mischkristalle m und n gleichzeitig kristallisieren:

$$\text{Mischkrist. m} + \text{Mischkrist. n} \rightleftharpoons \text{Lösung (r w)}.$$

Von w bis v hat sie den Charakter einer Umsetzungskurve, für die die Reaktion:

$$\text{Mischkrist. n} \rightleftharpoons \text{Mischkrist. m} + \text{Lösung (w v)}$$

gilt. Der Punkt w ist der Schnittpunkt von r v mit dem Vertikalschnitt E E' G' G, so daß auf der Fläche $\mathfrak{N}$ eine von E bis w reichende Rückenlinie entsteht. Die Kurve r v wird daher nur, soweit sie Umsetzungskurve ist, von den Kristallisationsbahnen überschritten.

VI. Die Kristallisationsvorgänge im ternären System Strontiumchlorid—Bariumchlorid—Kaliumchlorid (Fig. 21—33), die durch Aufnahme der Konzentrations-Temperatur-Diagramme von acht Schnitten ermittelt wurden, werden durch Fig. 31 und 32 veranschaulicht. Außer der Komponente KCl, $\alpha$-$(Sr, Ba)Cl_2$ und $\beta$-$(Sr, Ba)Cl_2$ treten als feste Phasen zwei Reihen von Mischkristallen $\gamma$ und $\delta$ auf. Die $\gamma$-Mischkristalle haben, analog dem allgemeinen Falle 1, die beiden analog zusammengesetzten und kongruent schmelzenden Doppelsalze E und G zu Endgliedern. Flüssige Mischungen mit dem konstanten Gehalt von $66\frac{2}{3}$ Mol.-% KCl, deren

Konzentrationen durch Punkte der Geraden E' G' (Schnitt I, Fig. 21) angegeben werden, erstarren zu einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen $2\,KCl\,.\,(Sr, Ba)\,Cl_2$ entsprechend dem Typus I nach Roozeboom. — Die Verbindung F ist das eine Endglied der $\delta$-Mischungsreihe $KCl\,.\,2\,(Sr, Ba)\,Cl_2$ mit ebenfalls konstantem Gehalt an Kaliumchlorid ($33\frac{1}{3}$ Mol.-% KCl; vgl. Schnitt III, Fig. 23). Sie entspricht dem allgemeinen Falle 3. Durch Punkt w bei 649° und der Konzentration 40 Mol.-% $SrCl_2 + 26\frac{2}{3}$ Mol.-% $BaCl_2 + 33\frac{1}{3}$ Mol.-% KCl wird derjenige Mischkristall mit maximalem Gehalt an Bariumchlorid bestimmt, der direkt aus der flüssigen Phase kristallisieren kann. Über w hinaus bilden sich die $\delta$-Mischkristalle durch Umsetzung von primär ausgeschiedenem $\alpha$-$(Sr, Ba)\,Cl_2$ mit der Schmelze; der Grenzmischkristall der Reihe wird durch den Punkt X mit 40 Mol.-% $BaCl_2$ dargestellt.

Mit dem Teildreieck C' E' G' (Fig. 31) wird ein selbständiges Dreistoffsystem:

$$KCl—2\,KCl\,.\,SrCl_2—2\,KCl\,.\,BaCl_2$$

abgetrennt, in dem als kristallisierte Phasen die Komponente Kaliumchlorid und $\gamma$-Mischkristalle auftreten. Diesen entsprechen in der räumlichen Darstellung (Fig. 33) die Sättigungsflächen $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{C}$, die sich in der Sättigungskurve pq durchschneiden. Da Kaliumchlorid in den Bestand der $\gamma$-Mischkristalle eintritt, resultieren aus Konzentrationen des Gebietes $E'\gamma_1'G'$ ternäre Mischkristalle. Dies bedingt, daß die Kurve p q zwischen $\lambda$ und $\mu$ zur Umsetzungskurve wird, während sie in ihren Ausgangspunkten als eutektische Kurve entspringt.

Im Konzentrationsgebiet des Trapezes A' B' G' E', das sich nicht weiter in Teilsysteme auflösen läßt, existieren als kristallisierte Phasen die Mischkristalle $\beta$-$(Sr, Ba)\,Cl_2$, $\alpha$-$(Sr, Ba)\,Cl_2$, $KCl\,.\,2\,(Sr, Ba)\,Cl_2$ und $2\,KCl\,.\,(Sr, Ba)\,Cl_2$. Diese Kristallarten werden primär ausgeschieden bei Temperaturen, die im Raumdiagramm (Fig. 33) durch die Sättigungsflächen $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{C}$ dargestellt werden. Die Grenze für die Flächen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{A}$ ist die Umwandlungskurve uv, längs welcher sich die bei höheren Temperaturen stabilen Mischkristalle $\beta$-$(Sr, Ba)\,Cl_2$ in die bei tieferen Temperaturen stabile $\alpha$-Modifikation umwandeln. Sie konnte bis zum Punkte v

bei etwa 675° und der Konzentration 55 Mol.-% $SrCl_2$ + 20 Mol.-% $BaCl_2$ + 25 Mol.-% KCl ermittelt werden. Die Fläche $\mathfrak{A}$ wird von der Sättigungsfläche $\mathfrak{D}$, die eine Rückenlinie F w besitzt, in der Kurve F w z geschnitten. Diese ist von F bis w eutektische Kurve, auf der sich die Mischkristalle $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ und KCl . 2 (Sr, Ba)$Cl_2$ gleichzeitig ausscheiden:

$$\alpha\text{-(Sr, Ba)}Cl_2 + KCl \,.\, 2\,\text{(Sr, Ba)}Cl_2 \rightleftarrows \text{Lösung (F w)}.$$

Über w hinaus dagegen wird sie Umsetzungskurve, so daß die Reaktion:

$$KCl \,.\, 2\,\text{(Sr, Ba)}Cl_2 \rightleftarrows \alpha\text{-(Sr, Ba)}Cl_2 + \text{Lösung (w z)}$$

eintritt. Im Punkte z bei 608° und der Konzentration 15 Mol.-% $SrCl_2$ + 30 Mol.-% $BaCl_2$ + 55 Mol.-% KCl mündet sie in die Kurve r s ein, so daß die letztere von r bis z Schnittlinie der Flächen $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{D}$, von z bis s Schnittlinie der Flächen $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{A}$ ist. Es treffen in diesem Punkte drei Sättigungsflächen ($\mathfrak{D}$, $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{A}$) und drei Sättigungskurven zweier Stoffe, zwei (w z und s z) von höheren Temperaturen und eine (r z) von niedrigeren Temperaturen kommend, zusammen; die Lösung z ist also mit drei Kristallarten gesättigt, und zwar inkongruent. Die Reaktion, die zwischen den vier Phasen — Mischkristall N der Reihe 2 KCl . (Sr, Ba)$Cl_2$, Mischkristall X der Reihe KCl . 2 (Sr, Ba)$Cl_2$, Mischkristall M der Reihe $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$, Lösung z — eintritt, entspricht der Gleichung:

$$\text{Mischkrist. X} + \text{Mischkrist. N} \rightleftarrows \text{Mischkrist. M} + \text{Lösung z}.$$

Es stellt mithin der invariante Punkt z einen Umsetzungspunkt (Übergangspunkt) dar; die Temperatur $T_z$ ist eine Minimaltemperatur für die Mischkristalle $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$.

---

Die vorliegende Arbeit führte ich auf Anregung des Herrn Geheimen Bergrates Prof. Dr. Th. Liebisch im Mineralogisch-petrographischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin aus.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Th. Liebisch, für die mannigfachen Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit und ganz besonders für die große Förderung, die ich durch ihn bei meinen Studien erfuhr, herzlich zu danken.

Berlin, Min.-petrogr. Institut der Universität, Juli 1913.

## Tafel-Erklärungen.

### Tafel III.

Fig. 1. Präparat 3 (75 Mol.-% $SrCl_2$ + 25 Mol.-% $BaCl_2$). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 35fach. Pseudomorphose von monoklinen Mischkristallen $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ nach regulären $\beta$-Mischkristallen (p. 200).

„ 2. Dasselbe Präparat. Gew. Licht. Lin. Vergr. 150fach. Struktur eines Mischkristalls (Sr, Ba)$Cl_2$ mit 25 Mol.-% $BaCl_2$, der sich unvollständig in die $\alpha$-Modifikation umgewandelt hat. Links oben noch unveränderte Mischkristalle $\beta$-(Sr, Ba)$Cl_2$ (p. 200).

„ 3. Präparat 25 (20 Mol.-% $SrCl_2$ + 20 Mol.-% $BaCl_2$ + 60 Mol.-% NaCl). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 30fach. Kristallskelette von NaCl in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und monoklinem $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ (p. 208).

„ 4. Präparat 26 (25 Mol.-% $SrCl_2$ + 25 Mol.-% $BaCl_2$ + 50 Mol.-% NaCl). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 35fach. Mischkristalle $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ als Einsprenglinge in demselben Eutektikum wie bei Präparat 25 (p. 208).

„ 5. Präparat 40 (80 Mol.-% KCl + 20 Mol.-% $SrCl_2$). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 25fach. Kristallskelette von KCl in einer Grundmasse aus rhombischem Doppelsalz $2KCl.SrCl_2$ (p. 221).

„ 6. Präparat 47 (55 Mol.-% KCl + 45 Mol.-% $SrCl_2$). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 40fach. Wachstumsformen des Doppelsalzes $KCl.2SrCl_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und der Verbindung $2KCl.SrCl_2$ (p. 222).

### Tafel IV.

Fig. 1. Präparat 53 (30 Mol.-% KCl + 70 Mol.-% $SrCl_2$). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 40fach. Reguläres $SrCl_2$ in einer Grundmasse aus der Verbindung $KCl.2SrCl_2$ (p. 222).

„ 2. Präparat 78 (33,3 Mol.-% $SrCl_2$ + 33,3 Mol.-% $BaCl_2$ + 33,3 Mol.-% KCl). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 40fach. Mischkristalle $KCl.2(Sr, Ba)Cl_2$, die sich durch Umsetzung von $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$ gebildet haben und die $\alpha$-Mischkristalle noch vereinzelt als Einschlüsse aufweisen (p. 246).

„ 3. Präparat 88 (10 Mol.-% $SrCl_2$ + 56,6 Mol.-% $BaCl_2$ + 33,3 Mol.-% KCl). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 40fach. Charakteristische Wachstumsformen von monoklinen Mischkristallen $\alpha$-(Sr, Ba)$Cl_2$, die reich an $BaCl_2$ sind, umgeben von schwach doppeltbrechenden Mischkristallen $2KCl.(Sr, Ba)Cl_2$; die letzteren erscheinen im Schliff dunkel (p. 247).

„ 4. Präparat 90 (12,5 Mol.-% $SrCl_2$ + 27,5 Mol.-% $BaCl_2$ + 60 Mol.-% KCl). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 40fach. Primär gebildete rhombische Prismen der Mischkristalle $2KCl.(Sr, Ba)Cl_2$, die

sowohl in der Längs- als auch in der Querrichtung getroffen sind, und monokline Mischkristalle $KCl \cdot 2(Sr, Ba)Cl_2$ als zweites Ausscheidungsprodukt den hellsten Partien des Schliffes entsprechend (p. 251).

Fig. 5. Präparat 102 (70 Mol.-% $SrCl_2$ + 10 Mol.-% $BaCl_2$ + 20 Mol.-% KCl). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 30fach. Reguläre Mischkristalle $\beta$-$(Sr, Ba)Cl_2$ in einer Grundmasse aus monoklinen Mischkristallen $KCl \cdot 2(Sr, Ba)Cl_2$ (p. 251).

„ 6. Präparat 107 (20 Mol.-% $SrCl_2$ + 40 Mol.-% $BaCl_2$ + 40 Mol.-% KCl). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 50fach. Stark doppeltbrechende Mischkristalle $\alpha$-$(Sr, Ba)Cl_2$, die sich randlich zu Mischkristallen $KCl \cdot 2(Sr, Ba)Cl_2$ umgesetzt haben, in einer Grundmasse aus schwach doppeltbrechenden Mischkristallen $2KCl \cdot (Sr, Ba)Cl_2$ (p. 255).

## Tafel V.

Fig. 1. Präparat 16 (40 Mol.-% NaCl + 60 Mol.-% $SrCl_2$). Gew. Licht. Lin. Vergr. 100fach. Reguläres $SrCl_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und NaCl (p. 202).

„ 2. Präparat 37 (42,5 Mol.-% $SrCl_2$ + 7,5 Mol.-% $BaCl_2$ + 50 Mol.-% NaCl). Gew. Licht. Lin. Vergr. 100fach. Eutektikum (m) aus NaCl und Mischkristallen $(Sr, Ba)Cl_2$ (p. 213).

„ 3. Präparat 52 (33,3 Mol.-% KCl + 66,6 Mol.-% $SrCl_2$). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 55fach. Zwillingsstreifung des monoklinen Doppelsalzes $KCl \cdot 2SrCl_2$ (p. 220).

„ 4. Präparat 58 (75 Mol.-% KCl + 25 Mol.-% $BaCl_2$). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 100fach. Kristallskelette von KCl im rhombischen Doppelsalz $2KCl \cdot BaCl_2$; daneben eine eutektische Grundmasse aus beiden Kristallarten (p. 225).

„ 5. Präparat 69 (12,5 Mol.-% $SrCl_2$ + 12,5 Mol.-% $BaCl_2$ + 75 Mol.-% KCl). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 40fach. Primär kristallisiertes KCl von rhombischen Mischkristallen $2KCl \cdot (Sr, Ba)Cl_2$ umgeben. Die Gitterkristalle von KCl zeigen schwache Resorptionserscheinungen (p. 243).

„ 6. Präparat 87 (26,6 Mol.-% $SrCl_2$ + 40 Mol.-% $BaCl_2$ + 33,3 Mol.-% KCl). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 50fach. Monokline Mischkristalle $\alpha$-$(Sr, Ba)Cl_2$, die sich unvollständig zu Mischkristallen $KCl \cdot 2(Sr, Ba)Cl_2$ umgesetzt haben. Dazwischenliegend aus der Restschmelze gebildete Mischkristalle $2KCl \cdot (Sr, Ba)Cl_2$, die im Schliff dunkel erscheinen (p. 246, 247).

# Lebenslauf.

Als Sohn des Kaufmanns Reinhold Vortisch wurde ich, Erhard Vortisch, evangelischer Konfession, am 1. März 1891 zu Nowawes geboren. Von meinem 6. Lebensjahre an besuchte ich die Städtische höhere Knabenschule zu Potsdam und von Ostern 1900 bis Ostern 1906 die dortige Realschule. Meine weitere Schulbildung erhielt ich auf der Oberrealschule zu Steglitz, die ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich an der Universität München dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften zu widmen. Von Ostern 1910 studierte ich an der Universität Berlin.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 13. November 1913.

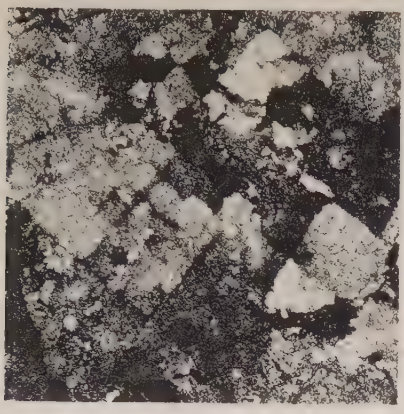
Seit dem 1. März 1914 bin ich Assistent am Mineralogisch-petrographischen Institut und Museum der Universität Berlin.

Ich nahm teil an den Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten:

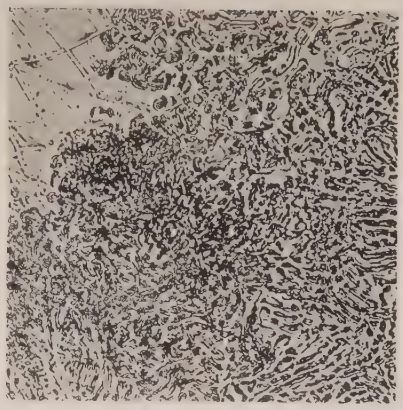
in München: Burger, Doehlemann, Graetz, Hegi, v. Heigel, F. Lindemann, Th. Paul;

in Berlin: † Ascherson, Baginsky, Belowsky, Benecke, Bernhard, Blasius, Brauer, Engler, Erdmann, E. Fischer, Fr. Fischer, Frobenius, Geiger, Grotjahn, Haberlandt, Holtermann, Jaeger, Knoblauch, Knopp, Koppel, Lasson, Liebisch, Nernst, Planck, Riehl, Rupp, Ad. Schmidt, F. E. Schulze, H. A. Schwarz, Stremme, Stumpf, † van't Hoff, Virchow, Wehnelt, v. Wilamowitz-Moellendorff.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.

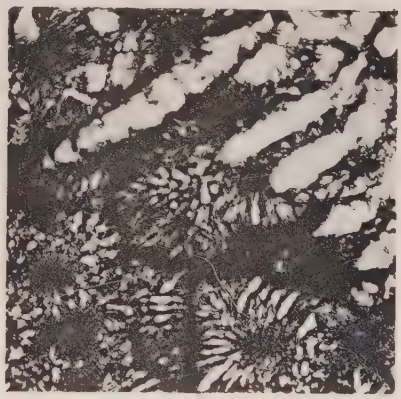


1.



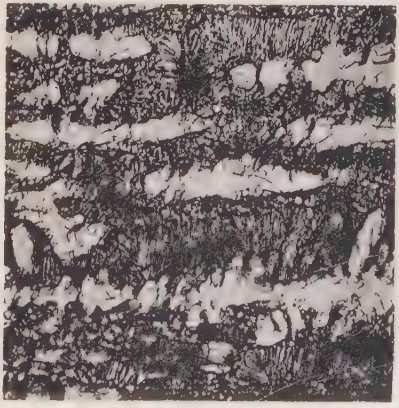
2.

3.



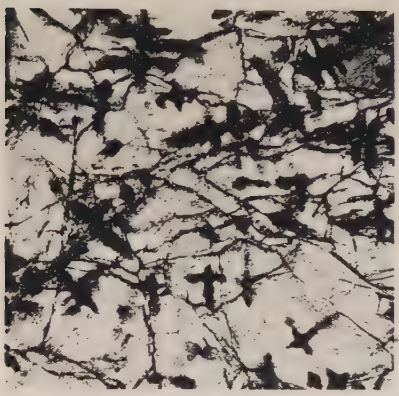
4.

5.

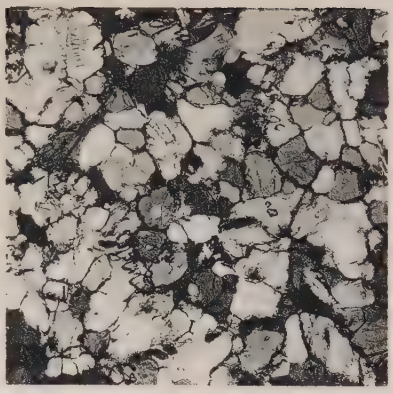


6.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

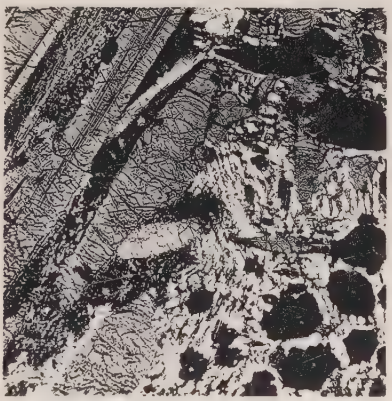


1.



2.

3.

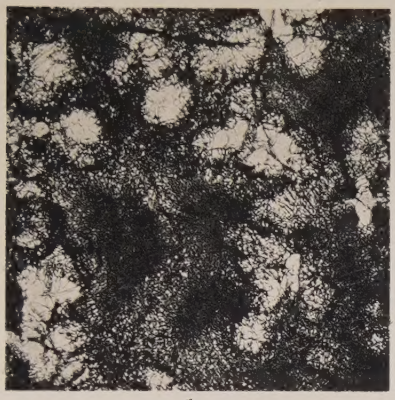


4.

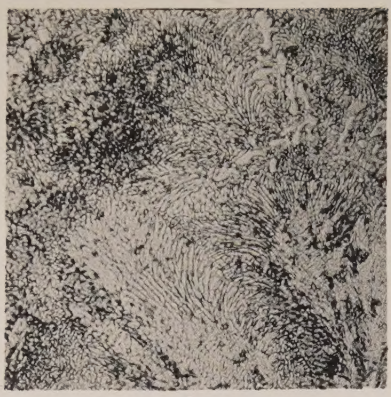
5.

6.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.



1.

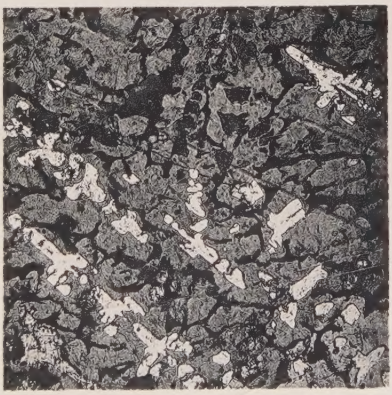


2.

3.

4.

5.



6.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

E. Vortisch: Die ternären Systeme $SrCl_2$ - $BaCl_2$ - NaCl etc.

Druck von Carl Grüninger, Stuttgart.